

TESIS DE DOCTORADO

DISEÑO DE NANOCOMPOSITE RESINA EPOXICA/NANOPARTÍCULAS DE ORO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN PLACAS SOLARES PARA APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO

María Lisbeth Jiménez Carrillo

ESCUELA DE DOCTORADO INTERNACIONAL

PROGRAMA DE DOCTORADO EN ENERGÍAS RENOVABLES Y SOSTENIBILIDAD ENERGÉTICA

LUGO

2019



AUTORIZACIÓN DEL DIRECTOR / TUTOR DE LA TESIS

Diseño de nanocomposite resina epoxica/nanopartículas de oro con potencial aplicación
en placas solares para su aprovechamiento energético

D. Francisco Fraga López

D. Eugenio Rodríguez Núñez

INFORMA/N:

*Que la presente tesis, corresponde con el trabajo realizado por D/Dña. **María Lisbeth Jiménez Carrillo**, bajo mi dirección, y autorizo su presentación, considerando que reúne los requisitos exigidos en el Reglamento de Estudios de Doctorado de la USC, y que como director de ésta no incurre en las causas de abstención establecidas en Ley 40/2015.*

En Lugo, .18 de diciembre de 2019

Fdo: Francisco Fraga López

Fdo: Eugenio Rodríguez Núñez



DECLARACIÓN DEL AUTOR DE LA TESIS

Diseño de nanocomposite resina epoxica/nanopartículas de oro con potencial aplicación en placas solares para su aprovechamiento energético

D./Dña. María Lisbeth Jiménez Carrillo

Presento mi tesis, siguiendo el procedimiento adecuado al Reglamento, y declaro que:

- 1) *La tesis abarca los resultados de la elaboración de mi trabajo.*
- 2) *En su caso, en la tesis se hace referencia a las colaboraciones que tuvo este trabajo.*
- 3) *La tesis es la versión definitiva presentada para su defensa y coincide con la versión enviada en formato electrónico.*
- 4) *Confirmo que la tesis no incurre en ningún tipo de plagio de otros autores ni de trabajos presentados por mí para la obtención de otros títulos.*

En Lugo, España, 06 de diciembre de 2019

Fdo.....

DISEÑO DE NANOCOMPOSITE RESINA EPOXICA/NANOPARTÍCULAS DE ORO CON POTENCIAL APLICACIÓN EN PLACAS SOLARES PARA SU APROVECHAMIENTO ENERGÉTICO

RESUMEN

En la actualidad existe una creciente demanda de energía para uso doméstico e industrial lo que deriva en la búsqueda y desarrollo de fuentes de energía renovable como la energía solar. Esta investigación se basa en el diseño y caracterización de un nanocomposite de nanopartículas de oro dispersadas en una matriz epóxica. Las nanopartículas fueron sintetizadas por reducción química insitu dentro de la resina diglicil éter de bisfenol A (BADGE n=0) y se utilizó m-xililendiamina (m-XDA) como agente entrecruzante. Al material nanocompuesto se le evaluó la dispersión y el tamaño de las nanopartículas mediante TEM, cinética de curado y Tg por DSC, cinética de termodegradación por TGA además de propiedades dieléctricas, mecánicas y dinamicomecánicas. El nanocomposite presentó una buena dispersión, mantuvo las propiedades mecánicas de la matriz y aumentó su conductividad eléctrica, estas propiedades podrían ser aprovechadas para el diseño u optimización de sistemas de generación fotovoltaica.

PALABRAS CLAVE

Resina epoxi, nanocomposite, celda solar, efecto fotovoltaico, energía renovable, conductividad eléctrica.

ABSTRACT

At present there is a growing demand for energy for domestic and industrial use, which results in the search and development of renewable energy sources such as solar energy. This research is based on the design and characterization of a nanocomposite of gold nanoparticles dispersed in an epoxy matrix. The nanoparticles were synthesized by insitu chemical reduction within the diglycidyl ether of bisphenol A (BADGE n=0) and m-xylylenediamine (m-XDA) was used as the crosslinking agent. The nanocomposite material was evaluated for the dispersion and size of the nanoparticles by TEM, curing kinetics and Tg by DSC, kinetics of thermal degradation by TGA, in addition to dielectric, mechanical and dynamomechanical properties. The nanocomposite presented a good dispersion, maintained the mechanical properties of the matrix and increased its electrical conductivity, these properties could be used for the design or optimization of photovoltaic generation systems.

KEYWORDS

Epoxy resin, nanocomposite, solar cell, photovoltaic effect, renewable energy, electrical conductivity.

Agradecimientos

En primer lugar, quiero agradecer a Dios y a Virgencita de los Ángeles por darme salud, fuerza y perseverancia para culminar este trabajo.

Le agradezco a mi esposo y a mi hijo, por el tiempo que no pude dedicarles en determinado momento, por su comprensión y amor incondicional.

A mi madre y mi hermano Elías les agradezco por apoyarme, darme ánimo y enorgullecerse por cada logro alcanzado.

Agradezco a mis directores de tesis en especial al D.Francisco Fraga López, por la inmensa oportunidad brindada, por su ayuda oportuna, por la paciencia, comprensión y sobre todo, por no haberse dado por vencido conmigo durante este largo tiempo en el desarrollo de la tesis.

Un agradecimiento al Laboratorio de Polímeros de la Universidad Nacional de Costa Rica (POLIUNA) por permitirme desarrollar parte de mi investigación en sus instalaciones.

A mis compañeros Poliunos, mi más sincera gratitud por apoyarme, por ser la voz de mi conciencia y no dejar que me rindiera.

Agradezco en general a todas las personas e instituciones que de una u otra manera colaboraron para que este trabajo fuera culminado con éxito.

Acrónimos utilizados en este documento

ASTM: American Society for Testing and Materials

BADGE: Digligil éter de bisfenol A

DEA: Análisis dieléctrico

DMA: Análisis dinámico mecánico

DSC: Calorimetría diferencial de barrido

ΔH_T : Entalpía total de curado

m-XDA: m-xililendiamina

NanoAu: nanopartículas de oro

SEM: Microscopía electrónica de barrido

TEM: Microscopía de transmisión electrónica

T_g : Temperatura de transición vítrea

TGA: Análisis termogravimétrico

T_i : Temperatura inicial de descomposición

T_m : Temperatura a la máxima velocidad de degradación

Índice

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN A MATERIALES NANOCOMPUESTOS	1
1.1 Generalidades de los Polímeros	1
1.2. resinas epoxicas	1
1.3. Agentes de curado de resinas epóxicas	3
1.3.1. Agentes de curado tipo amino	3
1.4. materiales compuestos	4
1.4.1 Nanocomposites.....	6
1.5. nanopartículas de oro	7
1.5.1 Propiedades ópticas	7
1.5.2 Propiedades químicas y electricas	8
1.6. placas solares	8
1.7. bibliografía	11
CAPÍTULO 2. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS.....	17
1.1 Introducción	17
1.1.1 Sistema Diglicil éter de Bisfenol A/m-XDA	17
1.1.2 Reacción de curado	18
1.1.3 Nanopartículas de oro.....	20
1.1.4 Preparación del nanocomposite con NanoAu.....	20
1.2 Descripción de los Equipos.....	21
1.2.1 Calorimetría diferencial de barrido	21
1.2.2 Microscopio de transmisión electrónica	22
1.3 Resultados y discusión	24
1.4 Bibliografía	27
CAPÍTULO 3. CINETICA DE CURADO	33
3.1 Introducción	33
3.1.1 Cinética de la reacción de curado	33
3.2 Calorímetro diferencial de barrido.....	35
3.3 Resultados y discusión	38
3.4 Bibliografía	50
CAPÍTULO 4. TERMODEGRADACIÓN	55

4.1 Introducción	55
4.1.1 Cinética de termodegradación	55
4.1.2 Obtención de la Energía de Activación utilizando el Método de Kissinger	56
4.1.3 Obtención de la Energía de Activación utilizando el Método de Flynn-Wall- Ozawa	57
4.2 Equipo de análisis termogravimétrico	57
4.3 Resultados y discusión	59
4.4 Bibliografía	63
CAPÍTULO 5. PROPIEDADES MECANICAS	65
5.1 Introducción	65
5.1.1 Ensayo de compresión	66
5.1.2 Ensayo de flexión.....	67
5.2 Descripción de los Equipos.....	68
5.2.1 Prensa para ensayos reológicos	68
5.2.2 Microscopio electrónico de barrido	70
5.3 Resultados y discusión	71
5.3.1 Propiedades de compresión.....	71
5.3.2 Propiedades de flexión.....	73
5.3.3 Microscopía de barrido electrónico	75
5.4 Bibliografía	76
CAPITULO 6. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO.....	78
6.1 Introducción	78
6.1.1. Comportamiento mecánico dinámico de materiales poliméricos	78
6.1.2 Determinación por DMA de la energía de activación para la Transición Vítrea	80
6.2 Descripción del Equipo	81
6.3 Resultados y discusión	83
6.4 Bibliografía	86
CAPÍTULO 7. PROPIEDADES DIELECTRICAS	88
7.1 Introducción	88
7.2 Analizador Dieléctrico	89
7.4 Bibliografía	99
CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES	101
CAPÍTULO 9. ANEXOS	103

9.1 Descripción de reactivos utilizados.....	103
9.2 Termogramas de DSC en modo isotérmico.....	105
9.3 Termogramas de TGA.....	108
9.4 Ajustes de velocidad de reacción con ecuación de Kamal.....	110





A large, light blue watermark of the USC logo is oriented diagonally across the page. The logo consists of the letters 'USC' in a large, bold, serif font, with the text 'UNIVERSIDAD DE SANTIAGO DE COMPOSTELA' in a smaller, sans-serif font below it.

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN A MATERIALES NANOCOMPUESTOS



CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN A MATERIALES NANOCOMPUESTOS

En los últimos años ha incrementado la investigación en la elaboración de materiales nanocompuestos con el objetivo de potenciar las propiedades de la matriz y dar nuevas características al material resultante para aplicaciones de avanzada, entre las que se encuentra el aprovechamiento eficiente de la energía solar.

1.1 GENERALIDADES DE LOS POLÍMEROS

La palabra polímero proviene del griego poli y meros que significa mucho y partes respectivamente, también se les conoce como macromoléculas y están constituidas por una multitud de unidades de repetición llamadas monómeros, unidos mediante enlaces covalentes¹, producto de una reacción denominada polimerización. En general los polímeros poseen propiedades distintivas como altos puntos de fusión, baja solubilidad, alta viscosidad a bajas concentraciones, entre otras, las cuales son producto de su elevado peso molecular².

Los polímeros abarcan gran variedad de materiales naturales como la celulosa, almidón, proteínas, colágeno, quitosano y los sintéticos que surgieron primeramente como resultado de imitar las características de los polímeros naturales comerciales, como el caucho, pero que se han desarrollado enormemente en las últimas décadas con propiedades innovadoras, y se utilizan en prácticamente todos los ámbitos de la vida moderna. Los polímeros sintéticos de acuerdo a su comportamiento térmico se pueden clasificar en termoplásticos o termorrígidos.

Los polímeros termoplásticos están formados por moléculas bidimensionales donde las unidades estructurales se encuentran colocadas en forma de cadena lineal, estos pueden ablandarse con el calor y volver a su estado inicial al enfriarse¹, entre los materiales más conocidos se encuentran el polietileno, prolipropileno, policloruro de vinilo y poliestireno.

Los polímeros termorrígidos también conocidos como termoestables están formados por redes tridimensionales de moléculas que no pueden moldearse por calentamiento², cuando estos son sometidos a muy altas temperaturas no se reblandecen sino que comienzan a degradarse. El entrecruzamiento ó reticulación de estos materiales les confiere propiedades como: rigidez, estabilidad dimensional, resistencia mecánica, resistencia térmica y resistencia a los disolventes.

Entre los materiales termorrígidos más utilizados a nivel industrial se encuentran las resinas de poliéster insaturado, resinas fenólicas, poliuretanos, siliconas y las resinas epóxicas.

1.2. RESINAS EPOXICAS

Las epoxicas son uno de los tipos de resinas termoestables más importantes ya que son ampliamente utilizadas para numerosas aplicaciones tales como: recubrimiento de superficies y pinturas³, elementos estructurales como pisos y techos³, adhesivos^{3,4},

laminados⁵, materiales electrónicos³ y como matriz en la elaboración de materiales compuestos⁶⁻¹⁰.

Estos materiales ofrecen gran versatilidad, bajas temperaturas de curado, baja contracción durante el curado, buena resistencia química, a solventes, al calor^{3,11,12} y a la humedad¹³, alta resistencia eléctrica^{3,12}, resistencia mecánica y excelentes propiedades adhesivas^{2,3}, baja densidad¹² y además son de bajo costo^{14,15}.

El desempeño de las resinas epoxicas depende de su arquitectura molecular, de las condiciones de curado y de la proporción de resina epoxi con el agente de curado¹².

Las resinas epóxicas se caracterizan por poseer en su estructura un átomo de oxígeno unido a dos átomos de carbono (estructura oxirano), figura 1.1. Esta estructura al poseer un anillo de tres átomos, es muy reactiva, posee una energía de tensión de anillo de alrededor de 115 kJ/mol debido principalmente a la deformación del ángulo de enlace¹⁶, lo que promueve todo tipo de reacciones de apertura de anillo.

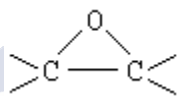


Figura 1.1: Grupo epoxi

La base molecular a la que están unidos los grupos oxirano puede variar ampliamente para producir diferentes clases de polímeros termoestables, ver figura 1.2, entre los más comunes se encuentran: base de Bisfenol A, epoxi a base de bisfenol F y/o novolac, resinas bromadas, resinas flexibles⁴.

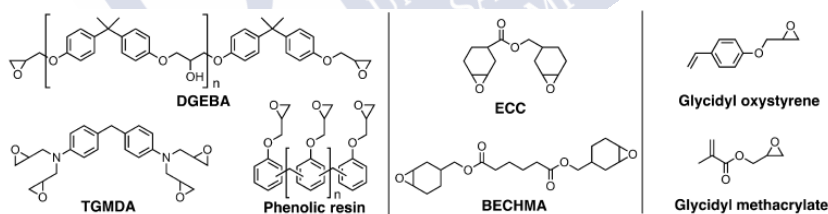


Figura 1.2 Resinas epoxi típicas y monómeros utilizados en termoestables¹⁶

Algunos parámetros importantes en las resinas epoxi son:

- Peso molecular: dependerá de la cantidad de unidades repetitivas presentes en la cadena, determina la viscosidad o estado físico en que se encuentre la resina, sólido, líquido o semisólido.
- Equivalente epoxi: Peso de resina que contiene un equivalente gramo de epoxi. Suele considerarse como la mitad del peso molecular medio.
- Índice de hidroxilo: Peso de resina que contiene un equivalente gramo de hidroxilo.
- Punto de fusión: Que al ser de una mezcla no se presenta en un intervalo muy estrecho.
- Viscosidad y contenido en volátiles.

Los oligómeros previamente formados (comercialmente conocida como resina epoxi) pueden reticularse mediante adecuados agentes de curado, dando lugar al polímero termoestable.

1.3. AGENTES DE CURADO DE RESINAS EPÓXICAS

Los agentes de curado, también denominados entrecruzantes o endurecedores, son sustancias que promueven o controlan la reacción de curado epoxi¹⁷. Durante el proceso de curado ocurren cambios irreversibles, la cinética de curado y propiedades como la Tg dependen tanto de la estructura molecular como del agente de curado³.

El curado puede ocurrir por homopolimerización iniciada por un agente de curado catalítico o una reacción de poliadición / copolimerización con un agente de curado multifuncional. Existen gran cantidad de agentes de curado y su elección va a depender de las propiedades finales que se deseen obtener en el material termoestable.

Los agentes de curado se pueden clasificar de acuerdo a su composición química en: tipo amino, alcalinos, anhídridos y catalíticos¹⁶. Los sistemas epoxi-amina han sido ampliamente estudiados^{11,15,18-20} ya que curan a temperatura ambiente, la reacción es rápida y poseen buena resistencia química²¹.

1.3.1. Agentes de curado tipo amino

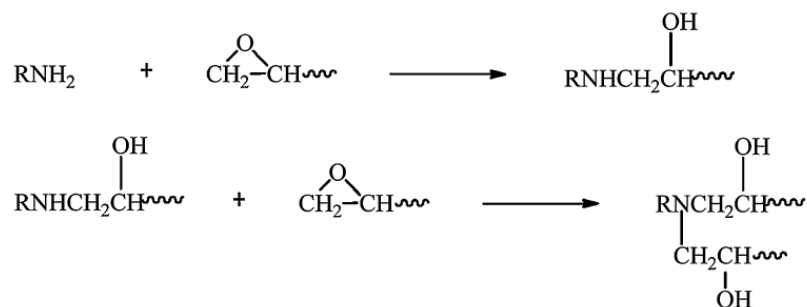
Los agentes de curado tipo amino se pueden clasificar, de forma general, en tres categorías:

Aminas alifáticas: son por lo general de curado rápido, de baja viscosidad y buena resistencia química al sistema aplicado. Suelen ser modificadas, para eliminar problemas causados por la volatilidad y toxicidad, por pre-reacción de la amina con parte de la resina epoxi para formar un aducto poliamina.

Aminas aromáticas: Dan buena resistencia a la deformación térmica del producto curado, en general son poco solubles en las resinas epoxi por lo que comercialmente se tienen como aductos, entre ellas se tienen la 4,4-diaminodifenilmetano (MDA) y m-fenilendiamina.

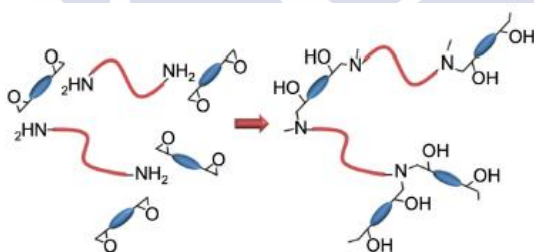
Aminas cicloalifáticas: poseen baja viscosidad, dan al producto buena resistencia química y mecánica, generalmente se comercializan en forma de aductos, ejemplos de estas son la isoforondiamina y 1,2-diaminociclohexano²².

Los agentes de curado tipo amino reaccionan con el anillo epoxi por adición nucleofílica³ en un mecanismo por etapas², las aminas primarias pueden reaccionar dos veces como se muestra en la figura 1.3

Figura 1.3. Esquema de la reacción de curado amino-epoxi³

La reactividad y, por lo tanto, la cinética de la etapa de reticulación, están dictadas por el carácter nucleofílico de la amina y la electrofilicidad del monómero epóxico. En la mayoría de los casos, la resina epoxi es un derivado de Diglicil éter de bisfenol A (BADGE). En estas condiciones, la reactividad depende principalmente de la nucleofilicidad de la amina¹⁶.

El proceso de curado epoxi-amina comprende las reacciones químicas de los grupos epoxi en la resina con el agente de curado tipo amino para formar una red tridimensional altamente reticulada³. El proceso comienza por formación y expansión de cadenas lineales que pronto comienzan a ramificarse y enlazarse, ver figura 1.4.

Figura 1.4. Crecimiento de la red tridimensional por reacción diamina-diepoxi¹⁶

A medida que avanza el curado, se da un aumento en peso para desarrollar una red de peso molecular infinito²³. Esta transformación repentina e irreversible de un líquido viscoso a un gel elástico se denomina "punto de gel", que se puede definir como el instante en que el peso molecular medio tiende a infinito.

1.4. MATERIALES COMPUESTOS

En la actualidad la exigencia en la prestación final de los productos, así como la necesidad de reducir costos, ha desarrollado un amplio campo de investigación orientado al desarrollo de materiales que incorporen refuerzos o rellenos que potencien las propiedades del polímero base en lugar de crear nuevas resinas generalmente más caras, este tipo de materiales se conocen como materiales compuestos.

Un material compuesto es un material formado por dos o más constituyentes o fases, con propiedades diferentes y separados por una interfase, además cuentan con las siguientes características²⁴. :

- Los constituyentes mantienen su identidad física o química; es decir no se disuelven o fusionan completamente uno en el otro, aunque actúan concertadamente.
- Los componentes pueden normalmente identificarse y exhiben una interfaz entre uno y otro.
- Las propiedades del material final, usualmente mecánicas, son superiores a las de sus componentes individuales por separado.
- Los constituyentes tienen que manifestarse con una abundancia razonable, usualmente mayor al 5% en volumen.

Las propiedades de un material compuesto están significativamente relacionadas con las propiedades de los constituyentes del material: la matriz, el relleno y la interfase entre ellos²⁵.

La matriz es el constituyente continuo que por lo general se encuentra en mayor cantidad en el material, puede ser un metal, un cerámico o un polímero²⁴. Generalmente el material compuesto se diseña para mejorar las propiedades de la matriz.

Un relleno se define según la norma ASTM-D-883 de la American Society for Testing and Materials²⁶, como material relativamente inerte que se incorpora al polímero para modificar su resistencia mecánica, estabilidad, propiedades de usos, u otras características o para reducir el precio, mientras que un polímero reforzado es un material con propiedades de resistencia muy superiores a la de la resina básica que resultan de la incorporación de rellenos de alta resistencia.

Por general un relleno posee por lo menos una de sus dimensiones de pequeño tamaño, se dice que menor a 500 μm , la geometría del relleno es uno de los principales parámetros que influyen en las propiedades del material compuesto y los mismos se pueden clasificar como fibras o partículas. Las fibras poseen una elevada relación de aspecto (l/d) la cual se calcula dividiendo el largo de la fibra (l) entre el diámetro (d). Las partículas poseen baja relación de aspecto y pueden ser esféricas o con una geometría irregular²⁴.

A nivel industrial se utilizan diferentes rellenos en las formulaciones con matriz polimérica que sirven para varios propósitos, como se resume en la tabla 1.1:

En general los rellenos deben poseer algunas propiedades adecuadas para el reforzamiento de la matriz, tales como:

- Mayor rigidez que el polímero.
- Una alta superficie específica.
- Una alta unión de matriz de relleno.
- Pequeñas dimensiones.

Tabla 1.1. Ejemplos de rellenos utilizados a nivel industrial con base polimérica²⁷

Tipo de Relleno	Propósito
Aserrín, arcilla, talco	Reducir costos de resina, mejorar procesabilidad y disipación de calor en las resinas termoendurecibles.
Trihidrato de alúmina, talco	Mejorar retardo a la llama
Mica	Modificar las propiedades eléctricas y de aislamiento térmico
Negro de humo, escamas de aluminio y fibras recubiertas de metal o metal	Reducir la contracción del molde, y producir polímeros estáticamente conductores
Negro de carbón, sílice	mejorar la resistencia y la resistencia a la abrasión en elastómeros
Las fibras como el asbesto, el vidrio, el carbono, los celulósicos y la aramida	Mejorar propiedades mecánicas como la resistencia a la tracción, la resistencia al desgarro, la resistencia a la abrasión, resistencia al impacto entre otras.

El tamaño de relleno influye enormemente en las propiedades finales que posee el material compuesto cuando el relleno posee tamaño inferior a 100 nm se habla de materiales nanocompuestos.

1.4.1 Nanocomposites

Los nanocomposites o materiales nanocompuestos son materiales sólidos multifase en los cuales al menos una de las fases posee una dimensión de 1-100 nm²⁴, las fases se combinan con la finalidad de mejorar las propiedades físicas y/o químicas, como por ejemplo: rigidez, resistencia, propiedades ópticas, eléctricas, entre otros²⁸.

Los rellenos de tamaño nanométrico también se clasifican como fibras o partículas dependiendo de su relación de aspecto. En este apartado nos vamos a referir específicamente a nanopartículas.

La mejora en las propiedades de la matriz en los nanocompuestos depende en gran medida del tamaño de las partículas, el contenido, la distribución y las interacciones entre las partículas y la matriz del polímero, así como del tipo de partículas en sí^{10,12}.

Estudios de materiales nanocompuestos con matriz polimérica han reportado mejores resultados en las propiedades cuando se utilizan rellenos de tamaño nanométrico en comparación con los mismos materiales de tamaño micrométrico¹⁰. Una de las razones es que hay menos defectos en la partícula de relleno en el nivel nano en comparación con el nivel micro o macro. Además, muchas interacciones físicas y químicas importantes se rigen por las propiedades de la superficie. Por lo tanto, cuando se utilizan nanorellenos que tienen una alta relación de superficie/volumen para rellenar polímeros, el área interfacial entre las dos fases entremezcladas en un nanocompuesto es significativamente mayor que en los compuestos tradicionales¹². Esto da como resultado un aumento de la unión entre las partículas y la matriz y una gran cantidad de interacciones, tanto físicas como químicas, entre las superficies de los nanorellenos y la matriz de polímero²⁹.

El aumento de la interacción interfacial origina varios mecanismos de fractura que conducen al aumento de la tenacidad y resistencia a la fractura y mejora del rendimiento mecánico en polímeros nanocompuestos con partículas rígidas¹⁰.

Las resinas epoxi son de los materiales termoestables más utilizados por sus ventajosas propiedades, sin embargo la estructura altamente reticulada de los sistemas epoxi le confiere alta rigidez a estos materiales lo que deriva en una baja resistencia a la fractura (fragilidad), esto limita su uso en aplicaciones estructurales³, por esta razón numerosos estudios se han enfocado en mejorar las propiedades mecánicas y crear híbridos con propiedades superiores mediante la adición de una segunda fase donde destacan rellenos rígidos a escala nanométrica como: CuO ⁵, Al_2O_3 ^{10,20,28-30}, ZnO ^{20,31}, TiO_2 ³², arcilla^{7,13,15,25,33-35}, nanotubos de carbono^{6,18,36}, Au ^{37,38}, Ag ³⁹ compuestos de silicio^{8,12}, entre otros.

1.5. NANOPARTÍCULAS DE ORO

Las nanopartículas metálicas pueden ser consideradas como un estado intermedio entre un simple átomo y el material a escala macroscópica. La importancia de las nanopartículas metálicas radica en que poseen propiedades ópticas, magnéticas, eléctricas diferentes a las que tienen los mismos materiales a escala macroscópica³⁷.

Las nanopartículas de oro poseen propiedades excepcionales basadas en la combinación de las propiedades específicas del elemento así como el pequeño tamaño, lo que le permite tener una elevada razón de superficie, confinamiento electromagnético cuando una onda óptica interactúa dando lugar a su color, efectos cuánticos que explican el cambio de carácter metálico a semiconductor de partículas muy pequeñas⁴⁰.

1.5.1 Propiedades ópticas

Una de las propiedades más características de las nanopartículas metálicas son los plasmones, así se denominan a las oscilaciones colectivas de electrones conductores en metales como el oro⁴¹. En los plasmones localizados en las nanopartículas el componente eléctrico de un campo óptico externo ejerce una fuerza sobre los electrones conductores y los desplaza de sus posiciones de equilibrio para crear cargas no compensadas en la superficie de las nanopartículas. Como el efecto principal que produce la fuerza de restauración es la polarización de la superficie de la partícula, estas oscilaciones se llaman plasmones de "superficie" que tienen una frecuencia de resonancia bien definida⁴¹, figura 1.5. Esta característica es la responsable de las tonalidades que presentan las nanopartículas de oro dependientes de su tamaño, forma y la constante dieléctrica del medio circundante^{42,43}. A medida que cambia la forma o el tamaño de la nanopartícula, la geometría de la superficie cambia y provoca un cambio en la densidad del campo eléctrico en la superficie. Esto provoca un cambio en la frecuencia de oscilación de los electrones, generando diferentes secciones transversales para las propiedades ópticas, incluidas la absorción y la dispersión⁴².

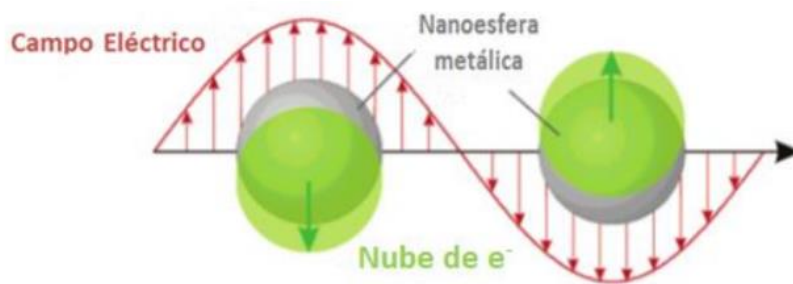


Figura 1.5. Representación de la interacción entre los electrones de conducción en las nanopartículas y el campo eléctrico de la luz⁴⁴.

1.5.2 Propiedades químicas y eléctricas

La reactividad de las nanopartículas de oro incrementa al disminuir el tamaño de las mismas ya que se da un aumento de su área superficial y también posee características reactivas interesantes debido a que el cambio cualitativo en la estructura electrónica produce un confinamiento cuántico⁴⁵.

En cuanto a las propiedades eléctricas de los coloides de oro inicialmente, la carga positiva hace que algunos iones formen una capa rígida alrededor de la superficie de éste; esta capa de contraiones es conocida como la capa de Stern. Iones adicionales pueden ser atraídos por el coloide, pero rechazados por la capa de Stern formando la denominada capa difusa de contraiones.

La densidad de carga es mucho mayor cerca del coloide y gradualmente disminuye a cero. Un punto de particular interés es el potencial donde se unen la capa difusa y la de Stern y que puede determinarse experimentalmente, ya que representa la energía mínima por unidad de carga que es necesario aplicar para separar la partícula de su atmósfera iónica. Dicho potencial eléctrico es conocido como potencial Zeta, cuanto mayor sea en valor absoluto, mayor será la estabilidad de la dispersión; por el contrario, valores cercanos a cero indican que las dispersiones son inestables y tienen tendencia a la aglomeración, por ello se establece como valor límite de estabilidad un potencial Zeta mayor de $|20|$ mV⁴⁶.

Las investigaciones en nanopartículas de oro van dirigidas a aplicaciones en diferentes campos como: biomédico^{41,42}, liberación controlada de fármacos⁴⁷, catálisis⁴⁸⁻⁵⁰, sensores químicos y biológicos^{51,52} y reciente se han realizado estudios para aprovechar las excitaciones de plasmones superficiales de las nanopartículas de oro en la mejora de la absorción óptica de los fotones incidentes en los semiconductores en celdas solares^{53,54}.

1.6. PLACAS SOLARES

El sol es la principal fuente de energía que posee el planeta Tierra, la energía irradiada sobre un metro cuadrado de la superficie terrestre, al ser perpendicular la posición del sol con relación a esta superficie y despejado el cielo, corresponde a la constante solar, cuyo valor medio, es de 1850 vatios, es decir, aproximadamente 26 calorías por minuto⁵⁵.

La energía solar puede ser aprovechada para generación térmica o para generación fotovoltaica, en ambos casos se utilizan placas solares también denominadas paneles solares que difieren en su composición y diseño dependiendo de la aplicación. Una placa solar también denominado panel o módulo está formado por celdas o células solares.

El funcionamiento de las celdas solares se basa en el efecto fotovoltaico que es un proceso derivado del efecto fotoeléctrico. Rodríguez-Mesa y colaboradores⁵⁶ explican de forma sencilla el efecto fotoeléctrico como la emisión de electrones desde la superficie de un metal por acción de la luz.

La luz está formada por partículas llamadas fotones las cuales tienen una energía característica inversamente proporcional a la longitud de onda de la luz, cuando estos inciden sobre la superficie de un material fotoeléctrico, en general metales y metaloides, le ceden su energía a los electrones de la última capa de energía del átomo y logran expulsar un electrón. La velocidad de emisión de los electrones y su cantidad depende, aparte de la naturaleza del cuerpo, de la cantidad de luz que incide sobre el cuerpo y de la frecuencia⁵⁵.

Existe una cantidad específica de energía requerida para expulsar los electrones dependiendo del tipo de material fotoeléctrico, si la energía del fotón es inferior a la energía de enlace del material, lo atraviesa, pero sin producir ningún efecto, es decir no será capaz de liberar ningún electrón⁵⁷.

El efecto fotovoltaico consiste en el aprovechamiento de las cargas libres (electrones) para generar una corriente eléctrica. En forma muy general los dispositivos de generación fotovoltaica, figura 1.6, están constituidos por el panel solar encargado de captar la energía solar y producir el flujo de electrones, un convertidor encargado de convertir la corriente continua de generada en corriente alterna la cual puede ser utilizada directamente, almacenada en baterías o bien enviar el excedente a la red eléctrica local.

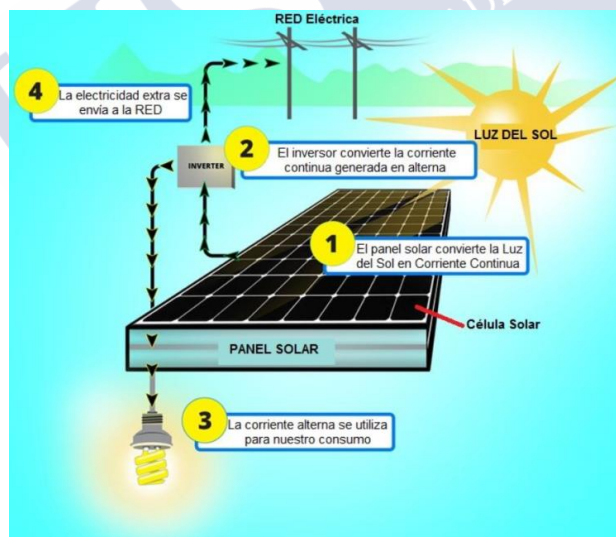


Figura 1.6. Esquema del funcionamiento de un panel solar⁵⁸.

Aplicaciones de los sistemas fotovoltaicos: generación de energía eléctrica para el consumo de hogares y comercios, energía para satélites^{59,60}, protección catódica contra la corrosión de grandes estructuras de metal, cercas eléctricas utilizadas en agricultura y ganadería, iluminación en lugares lejanos (boyas, faros etc), iluminación de seguridad en calles y vías de ferrocarril.

La primera célula solar fue fabricada por Charles Fritts en 1884, estaba formada por selenio recubierto de una fina capa de oro, a partir de 1954 se empezó a utilizar silicio y

actualmente es el material más utilizado en estos dispositivos⁵⁹, aunque también se tienen las celdas orgánicas⁶¹ y las celdas compuestas.

Los paneles de silicio se clasifican en tres tipos: monocristalino, policristalino y silicio amorfo, siendo el de mayor eficiencia de conversión los de silicio mono cristalino pero a su vez son los de mayor costo económico^{59,61}. En general la eficiencia ronda entre 15-25%⁶¹. Las ventajas de los paneles de silicio es una tecnología madura, son actualmente los de mayor eficiencia en el mercado, tienen una vida útil larga (entre 20-30 años), prácticamente no generan contaminantes en su funcionamiento. Como desventajas se tiene: alto costo, la rigidez del sistema, ocupan una amplia superficie en su instalación, son relativamente frágiles, y generan muchos residuos en su elaboración y al final de su vida útil.

La investigación en celdas solares orgánicas se inició alrededor de 1990 con la intención de reducir los costos de electricidad fotovoltaica, están basadas en nuevos materiales orgánicos fotoeléctricos en el que se destacan varios polímeros⁶¹. Pertenecen a la denominada tercera generación de celdas solares.

Las celdas solares orgánicas han evolucionado en los últimos años, por presentar ventajas como: bajo precio de fabricación, elaboración de dispositivos más livianos, de menor dimensión y mayor flexibilidad, por lo cual se puede aplicar en la elaboración de ventanas, edificios, ropa, maletas, portafolios, carpas, en donde se pueden doblar y transportar fácilmente. Por otro lado, hay varios aspectos por mejorar, como su baja eficiencia de conversión, su menor estabilidad referente a la vida útil, en comparación con los paneles solares de silicio⁶¹.

También pertenecientes a la tercera generación se tienen las celdas solares de banda intermedia de puntos cuánticos donde utilizó triyoduro de plomo cesio (CsPbI_3)⁶² y la celda solar sensibilizada por colorante con matriz de óxido de titanio (TiO_2)^{63,64}. En la actualidad se está trabajando en el desarrollo de celdas solares de mayor eficiencia de conversión algunas de ellas son las de perovskitas⁶⁵ y las de kesteritas⁶⁶.

Varias investigaciones están incursionando en el uso de nanopartículas metálicas (plasmónicas) estrechamente acopladas a los semiconductores absorbentes para mejorar la absorción en las células solares de película ultradelgada^{53,67-69}. esto mediante el aumento de la amplitud del campo electromagnético y el aumento del tiempo de interacción entre el campo y el semiconductor que lleva a un incremento de la absorción de energía electromagnética incidente cerca de la nanopartícula.

Los materiales nanocompuestos con matriz polimérica y relleno de nanopartículas metálicas podrían ser una alternativa para generación eléctrica a partir de energía solar. Ya que combinarían las excelentes propiedades de los polímeros con las excepcionales características de las nanopartículas, generando un sistema liviano, de fácil procesabilidad, con buenas propiedades mecánicas, durabilidad, alta eficiencia y bajo costo.

En la obtención de estos materiales es necesario realizar un estudio preliminar para conocer el comportamiento fisicoquímico del sistema, optimizar la formulación y controlar las condiciones de curado. Esto hace necesario la aplicación de diferentes técnicas de análisis y caracterización en morfología, propiedades mecánicas y reológicas, propiedades térmicas, propiedades eléctricas, cinética de curado, entre otras.

1.7. BIBLIOGRAFÍA

- (1) Billmeyer, R.; Carraher, C. *Introducción a La Química de Los Polímeros*, 1st ed.; Reverte, Ed.; Barcelona, 1995.
- (2) Areizaga, J. *Polímeros*, Ilustrada.; Editorial, S., Ed.; 2002.
- (3) Jin, F. L.; Li, X.; Park, S. J. Synthesis and Application of Epoxy Resins: A Review. *J. Ind. Eng. Chem.* **2015**, 29, 1–11. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2015.03.026>.
- (4) Liesa, F.; Bilurbina, L. *Adhesivos Industriales*; Marcombo, Ed.; Barcelona, 1990.
- (5) Zabihi, O.; Ghasemlou, S. Nano-CuO/Epoxy Composites: Thermal Characterization and Thermo-Oxidative Degradation. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2012**, 17 (2), 108–121. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2012.639930>.
- (6) Chowdhury, F. H.; Hosur, M. V.; Jeelani, S. Studies on the Flexural and Thermomechanical Properties of Woven Carbon/Nanoclay-Epoxy Laminates. *Mater. Sci. Eng. A* **2006**, 421 (1–2), 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.01.074>.
- (7) Bandyopadhyay, J.; Sinha Ray, S. The Quantitative Analysis of Nano-Clay Dispersion in Polymer Nanocomposites by Small Angle X-Ray Scattering Combined with Electron Microscopy. *Polymer (Guildf)*. **2010**, 51 (6), 1437–1449. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2010.01.029>.
- (8) Soriano, D.; Mazo, A.; Rubio, J.; Rubio, F.; Oteo, J. L. Cerámica y Vidrio TEOS / Resol y γ -APS / Resol. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **2006**, 45 (6), 379–388.
- (9) Núñez, L.; Fraga, F.; Castro, A.; Núñez, M. R.; Villanueva, M. Kinetic and Thermodynamic Studies of an Epoxy System Diglycidyl Ether of Bisphenol A/1, 2 Diamine Cyclohexane/Calcium Carbonate Filler. *J. Applied Polym. Sci.* **2000**, 75, 291–305.
- (10) Pinto, D.; Bernardo, L.; Amaro, A.; Lopes, S. Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Using Alumina as Reinforcement - A Review. *J. Nano Res.* **2015**, 30, 9–38. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jnanor.30.9>.
- (11) Zaioncz, S.; Dahmouche, K.; Paranhos, C. M.; Gil, R. A. S. S.; Soares, B. G. Relationships between Nanostructure and Dynamic-Mechanical Properties of Epoxy Network Containing PMMA-Modified Silsesquioxane. *Express Polym. Lett.* **2009**, 3 (6), 340–351. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.43>.
- (12) Zheng, Y.; Zheng, Y.; Ning, R. Effects of Nanoparticles SiO₂ on the Performance of Nanocomposites. *Mater. Lett.* **2003**, 57, 2940–2944. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01401-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01401-5).
- (13) Kim, J. K.; Hu, C.; Woo, R. S. C.; Sham, M. L. Moisture Barrier Characteristics of Organoclay-Epoxy Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65 (5 SPEC. ISS.), 805–813. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2004.10.014>.

- (14) Fraga, F.; Rodríguez Núñez, E. Activation Energies for the Epoxy System BADGE $n = 0$ /m-XDA Obtained Using Data from Thermogravimetric Analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80* (5), 776–782. [https://doi.org/10.1002/1097-4628\(20010502\)80:5<776::AID-APP1154>3.0.CO;2-8](https://doi.org/10.1002/1097-4628(20010502)80:5<776::AID-APP1154>3.0.CO;2-8).
- (15) Ferdosian, F.; Ebrahimi, M.; Jannesari, A. Curing Kinetics of Solid Epoxy/DDM/Nanoclay: Isoconversional Models versus Fitting Model. *Thermochim. Acta* **2013**, *568*, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.06.001>.
- (16) Vidil, T.; Tournilhac, F.; Musso, S.; Robisson, A.; Leibler, L. Control of Reactions and Network Structures of Epoxy Thermosets. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, *62*, 126–179. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003>.
- (17) Ashcroft, W. R. Curing Agents for Epoxy Resins. *Chem. Technol. Epoxy Resins* **1993**, 37–71. https://doi.org/10.1007/978-94-011-2932-9_2.
- (18) Gojny, F. H.; Wichmann, M. H. G.; Fiedler, B.; Bauhofer, W.; Schulte, K. Influence of Nano-Modification on the Mechanical and Electrical Properties of Conventional Fibre-Reinforced Composites. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2005**, *36* (11), 1525–1535. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.02.007>.
- (19) Núñez, L.; Núñez, M. R.; Villanueva, M.; Castro, A.; Rial, B. Study of the Epoxy System BADGE ($n = 0$)/1,2-DCH/CaCO₃ Filler by DMA and DSC. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85* (2), 366–370. <https://doi.org/10.1002/app.10610>.
- (20) Singha, S.; Thomas, M. J. Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2008**, *15* (1), 12–23. <https://doi.org/10.1109/T-DEI.2008.4446732>.
- (21) Fraga, L. Estudio Cinético, Dinamomecánico y Termogravimétrico Del Sistema Epoxidico BADGE($N=0$)/m-XDA Mediante Las Técnicas de Análisis Térmico: DSC, DMA y TGA. Construcción de Un Diagrama TTT, Santiago de Compostela, 2001.
- (22) Aminas Cicloalifáticas - Características http://www.doldur.com.ar/aminas_cicloalifaticas_-_caracteristicas.html (accessed Dec 8, 2019).
- (23) Núñez-Regueira, L.; Gracia-Fernández, C. A.; Gómez-Barreiro, S. Use of Rheology, Dielectric Analysis and Differential Scanning Calorimetry for Gel Time Determination of a Thermoset. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (16), 5979–5985. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.060>.
- (24) Matthews, F. .; Rawlings, R. . *Composite Materials: Engineering and Science*, 1st ed.; Woodhead Publishing, 1999.
- (25) Bozkurt, E.; Kaya, E.; Tanoğlu, M. Mechanical and Thermal Behavior of Non-Crimp Glass Fiber Reinforced Layered Clay/Epoxy Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67* (15–16), 3394–3403. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.021>.
- (26) ASTM, A. S. for testing M. *ASTM D883 - 19c Standard Terminology Relating to*

Plastics; 2019.

- (27) Ebewele, R. O. *Polymer Science and Technology*; CRC Press: Boca Raton, 2000. <https://doi.org/10.1201/9781420057805>.
- (28) Zabihi, O.; Omrani, A.; Rostami, A. A. Thermo-Oxidative Degradation Kinetics and Mechanism of the System Epoxy Nanocomposite Reinforced with Nano-Al₂O₃. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, *108* (3), 1251–1260. <https://doi.org/10.1007/s10973-011-1945-3>.
- (29) Baller, J.; Thomassey, M.; Ziehmer, M.; Sanctuary, R. The Catalytic Influence of Alumina Nanoparticles on Epoxy Curing. *Thermochim. Acta* **2011**, *517* (1–2), 34–39. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2011.01.029>.
- (30) Eschbach, J.; Rouxel, D.; Vincent, B.; Mugnier, Y.; Galez, C.; Le Dantec, R.; Bourson, P.; Krüger, J. K.; Elmazria, O.; Alnot, P. Development and Characterization of Nanocomposite Materials. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, *27* (5-8 SPEC. ISS.), 1260–1264. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.07.035>.
- (31) Chatterjee, A.; Islam, M. S. Fabrication and Characterization of TiO₂-Epoxy Nanocomposite. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *487* (1–2), 574–585. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2007.11.052>.
- (32) Wetzel, B.; Rosso, P.; Hauptert, F.; Friedrich, K. Epoxy Nanocomposites—Fracture and Toughening Mechanisms. *Eng. Fract. Mech.* **2006**, *73*, 2375–2398.
- (33) Kornmann, X.; Rees, M.; Thomann, Y.; Necola, A.; Barbezat, M.; Thomann, R. Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites as Matrix in Glass Fibre-Reinforced Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, *65* (14), 2259–2268. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.02.006>.
- (34) Miyagawa, H.; Jurek, R. J.; Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. Biobased Epoxy/Clay Nanocomposites as a New Matrix for CFRP. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, *37* (1), 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.014>.
- (35) Zainuddin, S.; Hosur, M. V.; Zhou, Y.; Kumar, A.; Jeelani, S. Durability Studies of Montmorillonite Clay Filled Epoxy Composites under Different Environmental Conditions. *Mater. Sci. Eng. A* **2009**, *507* (1–2), 117–123. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2008.11.058>.
- (36) Day, R. J.; Lovell, P. A.; Wazzan, A. A. Toughened Carbon/Epoxy Composites Made by Using Core/Shell Particles. *Compos. Sci. Technol.* **2001**, *61* (1), 41–56. [https://doi.org/10.1016/S0266-3538\(00\)00169-X](https://doi.org/10.1016/S0266-3538(00)00169-X).
- (37) Yagci, Y.; Sangermano, M.; Rizza, G. Synthesis and Characterization of Gold - Epoxy Nanocomposites by Visible Light Photoinduced Electron Transfer and Cationic Polymerization Processes. *Macromolecules* **2008**, *41* (20), 7268–7270. <https://doi.org/10.1021/ma801776y>.
- (38) Fraga, F.; Miragaya Otero, J.; Soto Tellini, V.; Jiménez Carrillo, L. Estudio Calorimétrico de Nanocompuestos de Sistema Epoxídico DGEBA n = 0/m-XDA Con Nanopartículas de Oro. *Rev. Iberoam. Polímeros* **2010**, *11* (January), 632–641.

- (39) Tee, D. I.; Mariatti, M.; Azizan, A.; See, C. H.; Chong, K. F. Effect of Silane-Based Coupling Agent on the Properties of Silver Nanoparticles Filled Epoxy Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, *67* (11–12), 2584–2591. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.12.007>.
- (40) Louis, C.; Pluchery, O. *Gold Nanoparticles For Physics, Chemistry And Biology*; Scientific, W., Ed.; 2012.
- (41) Khlebtsov, N. G.; Dykman, L. A. Optical Properties and Biomedical Applications of Plasmonic Nanoparticles. *J. Quant. Spectrosc. Radiat. Transf.* **2010**, *111* (1), 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.jqsrt.2009.07.012>.
- (42) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (3), 209–217. <https://doi.org/10.1039/b514191e>.
- (43) Mohamed, M. B.; Ahmadi, T. S.; Link, S.; Braun, M.; El-Sayed, M. A. Hot Electron and Phonon Dynamics of Gold Nanoparticles Embedded in a Gel Matrix. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, *343* (1–2), 55–63. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00653-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00653-4).
- (44) Kelly, K. L.; Coronado, E.; Zhao, L. L.; Schatz, G. C. The Optical Properties of Metal Nanoparticles: The Influence of Size, Shape, and Dielectric Environment. *J. Phys. Chem. B* **2003**, *107* (3), 668–677. <https://doi.org/10.1021/jp026731y>.
- (45) Nicolais, L.; Carotenuto, G. *Metal-Polymer Nanocomposites*; 2005. <https://doi.org/10.1002/0471695432>.
- (46) Echevarria Garcia, N. Síntesis y Caracterización de Nanopartículas de Oro. *Univ. del Pais Vasco* **2015**, 41.
- (47) Cheng, J.; Gu, Y.-J.; Cheng, S. H.; Wong, W.-T. Surface Functionalized Gold Nanoparticles for Drug Delivery. *J. Biomed. Nanotechnol.* **2013**, *9* (8), 1362–1369. <https://doi.org/10.1166/jbn.2013.1536>.
- (48) Narayanan, R.; El-Sayed, M. A. Catalysis with Transition Metal Nanoparticles in Colloidal Solution: Nanoparticle Shape Dependence and Stability. *J. Phys. Chem. B* **2005**, *109* (26), 12663–12676. <https://doi.org/10.1021/jp051066p>.
- (49) Chen, M. S. The Structure of Catalytically Active Gold on Titania. *Science* (80-.). **2004**, *306* (5694), 252–255. <https://doi.org/10.1126/science.1102420>.
- (50) Valden, M. Onset of Catalytic Activity of Gold Clusters on Titania with the Appearance of Nonmetallic Properties. *Science* (80-.). **1998**, *281* (5383), 1647–1650. <https://doi.org/10.1126/science.281.5383.1647>.
- (51) Saha, K.; Agasti, S. S.; Kim, C.; Li, X.; Rotello, V. M. Gold Nanoparticles in Chemical and Biological Sensing. *Chem. Rev.* **2012**, *112* (5), 2739–2779. <https://doi.org/10.1021/cr2001178>.
- (52) Ma, Y.; Jiang, L.; Mei, Y.; Song, R.; Tian, D.; Huang, H. Colorimetric Sensing Strategy for Mercury(II) and Melamine Utilizing Cysteamine-Modified Gold

- Nanoparticles. *Analyst* **2013**, *138* (18), 5338. <https://doi.org/10.1039/c3an00690e>.
- (53) Schaadt, D. M.; Feng, B.; Yu, E. T. Enhanced Semiconductor Optical Absorption via Surface Plasmon Excitation in Metal Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, *86* (6), 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1855423>.
 - (54) Mirzaei, S.; Joliat, P.; Ablart, G. Effect of Gold Nanoparticles on the Efficiency of Poly(3-Hexylthiophene): Phenyl-C61-Butyric-Acid-Methylester Solar Cells. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2014**, *14* (7), 5283–5287. <https://doi.org/10.1166/jnn.2014.9098>.
 - (55) Vercellio, C. Condensadores Fotoeléctricos. *Rev. la Univ. Nac. Córdoba* **1931**, *9/10*, 419–429.
 - (56) Rodríguez-Meza, M. A.; Cervantes-Cota, J. L. *El Efecto Fotoeléctrico*; 2006; Vol. 13.
 - (57) Rodriguez, E. (CIFP T. I. de L.). Efecto Fotoelectrico y Fotovoltaico. Explicación y Aplicaciones <https://www.areatecnologia.com/electricidad/efecto-fotoelectrico.html> (accessed Dec 8, 2019).
 - (58) Rodriguez, E. (CIFP T. I. de L.). Paneles Solares Funcionamiento Tipos Usos Celdas <https://www.areatecnologia.com/electricidad/paneles-solares.html> (accessed Dec 8, 2019).
 - (59) Matsumoto, Y. Celdas Solares de Silicio : Fundamento y Tendencia. *Div. Ciencias e Ing. Univ. Quintana Roo* **2011**, *1954*, 44.
 - (60) Barrera, M.; Bolzi, C.; Corvalán, D.; Martínez Bogado, Mónica Plá, J. C.; Tamasi, M. Últimos desarrollos en celdas solares de silicio cristalino en la CNEA <http://sedici.unlp.edu.ar/handle/10915/81669> (accessed Dec 8, 2019).
 - (61) Fagua, A. L.; Bernal S, W. F. Celdas Solares Orgánicas. *Rev. Ciencia, Innov. y Tecnol.* **2015**, *2*, 71–81.
 - (62) Miranda Mercado, A. Breve Descripción de la Celdas Fotovoltaicas de Mono Unión y de Banda Intermedia <http://www.nanosense.org/activities/cleanenergy/solarcellanimation.html> (accessed Dec 8, 2019).
 - (63) Ojeda Durán, E. Historia, Desarrollo y Actualidad de Las Celdas Solares. *Conciencia* **2018**, *01* (03), 17–21.
 - (64) Espinoza Pizarro, D. Estudio de Celdas Solares Sensibilizadas Por Colorantes Acopladas a Fósforos Inorgánicos, Universidad de Chile, 2019.
 - (65) Ramos, S. Fabricación y Caracterización de Celdas Fotovoltaicas de Perovskita de Nueva Composición, Universidad de Sevilla, 2018.
 - (66) Cota Leal, M.; Bouttier Figueroa, D.; Sotelo Lerma, M. *Perovskitas y Kesteritas: El Futuro Para La Fabricación de Celdas Solares de Bajo Costo*; 2017.
 - (67) Nakayama, K.; Tanabe, K.; Atwater, H. A. Plasmonic Nanoparticle Enhanced Light

Absorption in GaAs Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, 93 (12), 5–8.
<https://doi.org/10.1063/1.2988288>.

- (68) Pillai, S.; Catchpole, K. R.; Trupke, T.; Green, M. A. Surface Plasmon Enhanced Silicon Solar Cells. *J. Appl. Phys.* **2007**, 101 (9). <https://doi.org/10.1063/1.2734885>.
- (69) Rand, B. P.; Peumans, P.; Forrest, S. R. Long-Range Absorption Enhancement in Organic Tandem Thin-Film Solar Cells Containing Silver Nanoclusters. *J. Appl. Phys.* **2004**, 96 (12), 7519–7526. <https://doi.org/10.1063/1.1812589>.



CAPÍTULO 2. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DEL MATERIAL NANOCOMPUESTO



CAPÍTULO 2. OPTIMIZACIÓN DEL MÉTODO DE PREPARACIÓN DE LOS MATERIALES NANOCOMPUESTOS

En este apartado se establecieron las condiciones óptimas de obtención, concentración e incorporación de las nanopartículas de oro en el sistema polimérico epoxi para garantizar un tamaño de partícula idóneo y una distribución uniforme las cuales se evaluaron mediante microscopía electrónica de transmisión (TEM), además se determinó la temperatura de transición vítrea (T_g) a diferentes concentraciones de nanopartículas utilizando calorimetría diferencial de barrido en modo dinámico.

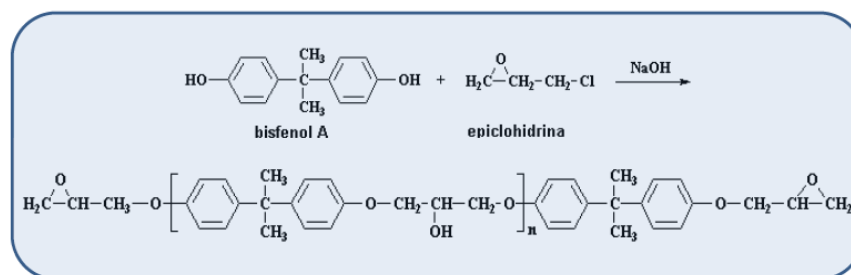
1.1 INTRODUCCIÓN

La necesidad de cumplir con los exigentes requisitos de uso final de los productos y al mismo tiempo reducir los costos de producción está estimulando un amplio campo de desarrollo de materiales que implica el uso de rellenos y refuerzos para mejorar el rendimiento del producto en lugar del desarrollo de resinas nuevas¹. Las resinas epóxicas son ampliamente utilizadas por sus propiedades adhesivas y buen desempeño mecánico, sin embargo, su fragilidad limita en ocasiones su uso en ciertas aplicaciones donde requiere alto impacto y resistencia a la fractura², por lo que se ha optado por la incorporación de rellenos que potencien sus propiedades o le confieran nuevas para un mejor desempeño y aplicaciones avanzadas.

El desempeño de un material compuesto a base de resina epoxi depende de factores como: arquitectura molecular de la resina epoxi y del agente de curado, de las condiciones de curado, proporción de resina epoxi con el agente de curado, tipo y concentración de material de relleno³. Para la preparación de nuestro material nanocompuesto se utilizó diglicil éter de bisfenol A (BADGE) como resina epoxi, meta-xililenediamina (m-XDA) como agente de curado y nanopartículas de oro como relleno.

1.1.1 Sistema Diglicil éter de Bisfenol A/m-XDA

Diglicil éter de bisfenol A pertenece a la familia de resinas de bisfenol A, las cuales se obtienen por condensación entre una sustancia que contienen el grupo epoxi, como la epiclorohidrina y otra sustancia con átomos de hidrógeno reemplazables, como el bisfenol A, en presencia de hidróxido de sodio, figura 2.1, el valor de n en la fórmula general varía entre 0 y 12 y depende de la estequiometría de los reactivos⁴. Estos precursores de polímeros termoestables pueden ser líquidos, sólidos o semisólidos dependiendo de su peso molecular.

Figura 2.1 Reacción de formación de resina epoxi de bisfenol A⁵

Las resinas de bisfenol A son una de las resinas más utilizadas ya que son de bajo costo, fácil obtención, versátiles y con excelentes propiedades, la epiclohidrina es más reactiva que otros epóxidos relacionados, debido mayormente al efecto inductivo del cloro⁶, lo que permite su combinación con cualquier molécula portadora de hidrógenos activos. Son utilizadas en aplicaciones como adhesivos, impermeabilizantes, recubrimientos y como matrices para la obtención de materiales compuestos⁷.

El agente de curado meta-xililenediamina (m-XDA) es un entrecruzante tipo amino, cuya estructura se muestra en la figura 2.2 es una amina alifática con un anillo bencénico que presenta unas propiedades únicas como agente endurecedor de resinas epoxídicas.

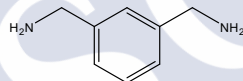


Figura 2.2. Fórmula molecular de m-XDA.

En la formulación de un sistema epoxi para obtener resultados óptimos se deben respetar las proporciones de resina y endurecedor que surgen de los cálculos estequiométricos con base en la reacción de curado. Para el cálculo de esta relación se requiere conocer la siguiente información:

- Equivalente activo del endurecedor
- Equivalente epoxi de la resina
- Cantidades de otros componentes presentes en la composición del sistema

Según estudios realizados a la reacción entre la resina BADGE y el m-XDA los valores de equivalente epoxi-amina son 173,6 y 31,2 respectivamente. Atendiendo a esto, su relación estequiométrica sería 100 partes de BADGE y 18 partes de m-XDA⁸.

1.1.2 Reacción de curado

El mecanismo de la reacción de curado entre la resina BADGE y una diamina como el m-XDA ha sido ampliamente estudiado⁹⁻¹². De forma general se propone un mecanismo no catalítico y uno catalizado por los grupos OH que se producen en la reacción, por los grupos OH iniciales y por algunas impurezas. Las principales reacciones que ocurren en el entrecruzamiento se muestran en la figura 2.3.

Como primer paso ocurre una reacción entre una amina primaria y un grupo epoxi para obtener una amina secundaria y un grupo hidroxilo. La amina secundaria puede reaccionar con un nuevo grupo epoxi para dar una amina terciaria y un nuevo grupo hidroxilo, ambas

reacciones son de condensación. Estos hidroxilos generados actúan como catalizadores en la reacción. La otra reacción se da entre un anillo epoxi y un grupo OH y corresponde a una reacción de adición (eterificación) donde no hay cambio neto en la cantidad de grupos hidroxilo^{10,13}. De acuerdo a investigaciones realizadas las reacciones de eterificación prácticamente no se dan cuando se trataba con proporciones estequiométricas de epoxi y amina y cuando las temperaturas de curado no son muy altas.

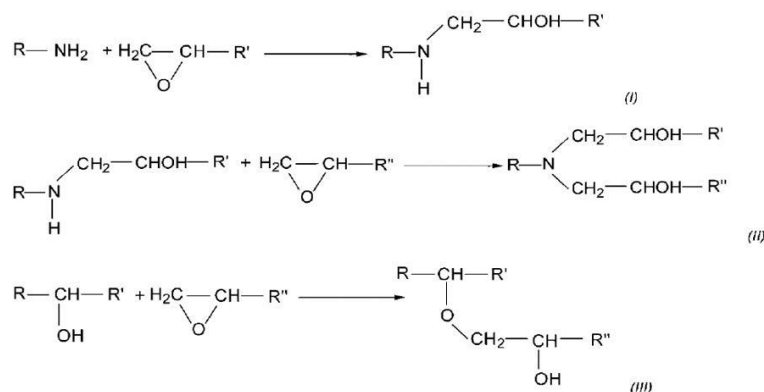


Figura 2.3. Posibles reacciones principales durante el curado de una resina epoxi con una amina (I) adición amina primaria-epoxi, (II) adición amina secundaria-epoxi, (III) reacción de eterificación⁸.

La reactividad de las funciones de NH no es constante durante todo el proceso de curado. Las funciones secundarias de NH son menos reactivas que los grupos primarios de NH. Además, a medida que avanza la reacción, la apertura del anillo de las funciones epoxi induce la formación de grupos hidroxilo que catalizan la reacción. Esto sucede a través de la formación de un complejo trimolecular que es capaz de promover el ataque nucleofílico del grupo amino. Por lo tanto, es una reacción autocatalítica⁴.

Durante el proceso de curado se dan cambios reológicos importantes en el material, dos transiciones trascendentales se denominan gelificación y vitrificación. El curado empieza con la formación y el crecimiento lineal de las cadenas que pronto empiezan a ramificarse y posteriormente a entrecruzarse. Conforme aumenta la conversión del sistema se da un aumento de la viscosidad, en determinado valor de conversión, conocido como el punto de gel, se da un cambio brusco donde la viscosidad se vuelve infinita y aparece un gel o una fracción insoluble de polímero y el módulo elástico aumenta conforme aumenta la conversión⁴.

El punto de gel es crítico en la manipulación de los materiales termoestables, ya que a partir de este estado el material deja de fluir y no puede ser procesado. El fenómeno de la gelificación depende de la funcionalidad, reactividad y estequiometría de las especies reactivas.

La vitrificación es la transformación que tiene lugar cuando el sistema se transforma de un líquido o gel en un vidrio. Es una consecuencia de la reducción de la movilidad del sistema mediante la formación de enlaces covalentes, hasta el punto en que el movimiento cooperativo de grandes porciones del polímero ya no es posible⁴. Esta transición puede darse antes o después de la gelación y es dependiente de la temperatura, ocurre cuando la temperatura de curado es inferior a la T_g máxima del sistema totalmente curado, cuando

aumenta la reticulación aumenta la T_g hasta igualarse a la temperatura de curado, desde ese momento la T_g aumenta lentamente ya que el material se encuentra en estado vítreo¹⁴. A efectos prácticos, la vitrificación supone una parada brusca del curado. La vitrificación es un fenómeno reversible y el curado puede ser completado por calentamiento, desvitrificándose el termoestable parcialmente curado.

1.1.3 Nanopartículas de oro

En la preparación de sistemas coloidales con diferentes aplicaciones una cuestión muy importante es la posibilidad de controlar la forma, el tamaño y la dispersidad de las nanopartícula obtenidas, ya que las propiedades optoelectrónicas que de ellas deriven dependen íntimamente estos parámetros^{8,15}.

Las nanopartículas de oro corresponden a una suspensión coloidal donde las partículas tienen un tamaño inferior a 100 nm. A través de los años se han encontrado diferentes métodos de obtención de nanopartículas. De forma general los métodos de obtención se clasifican en dos grandes grupos “Top down” y “Top up”¹⁶

La estrategia “Top down” involucra los métodos donde se obtienen nanopartículas a partir de oro a granel por fraccionamiento, involucra métodos físicos como pulverización iónica¹⁷, ablación por láser, descargas de arco¹⁸, radiaciones UV e IR^{19,20}, tecnología de aerosol²¹ entre otros.

La estrategia “Top up” generalmente involucra reducción química de Au^{3+} a Au^0 desde una disolución utilizando diferentes técnicas como: reducción por irradiación²² y mediante un reductor químico como citratos o borohidruros²³.

Las partículas coloidales en suspensión tienen una elevada reactividad superficial lo que causa gran inestabilidad, son sistemas que tienden a agregarse y precipitar con el tiempo, para evitar esto se estabilizan mediante agentes estabilizadores o protectores adecuados como citrato o alciano-tioles y polímeros (polivinilpirrolidona (PVP), poli (acrilonitrilo) (PAN), y poli (mercaptometilestireno-co-N-vinil-2-pirrolidona)(MMS-NVP)^{16,23,24}.

Actualmente muchas de las investigaciones van dirigidas a controlar el crecimiento de los cristales de oro para producir nanopartículas con formas específicas como cilindros y sólidos platónicos²⁵⁻²⁸ o bien a funcionalizar la superficie para mejorar y optimizar su potencial y la amplitud de su aplicabilidad.

Las nanopartículas esféricas son las que comúnmente se obtienen por los métodos simples de reducción química y en esta forma geométrica la reactividad superficial aumenta al disminuir el tamaño ya que la relación área/volumen es inversamente proporcional al diámetro¹⁶.

1.1.4 Preparación del nanocomposite con NanoAu

Se han realizado varias investigaciones donde se utilizan las nanopartículas de oro dispersadas en una red polimérica para diferentes aplicaciones como: sensores²⁹⁻³¹, propósitos catalíticos^{32,33}, tintas conductoras^{34,35}.

Al poseer las partículas de oro tamaño nanométrico se espera que al incorporarlas una matriz epoxi exista una sinergia entre las propiedades orgánicas/inorgánicas de los materiales producto del drástico aumento del área interfacial entre los componentes³⁶ debido a la elevada razón superficie/volumen del relleno³⁷, además se produzca un nanocompuesto con propiedades ópticas y eléctricas interesantes para aplicaciones avanzadas.

Se sabe que la propiedades ópticas de las nanopartículas de oro, como la resonancia del plasmón, pueden verse alteradas por el tamaño y la forma de las nanopartículas³⁸. Las NanoAu tienden aglomerarse ya que poseen una alta reactividad superficial por lo que adecuadas condiciones de síntesis y el control de la dispersión son parámetros críticos en la elaboración de este tipo de sistemas². Además el tamaño del nanorelleno es crucial para obtener buenas propiedades mecánicas cuando se utilizan matrices poliméricas frágiles como las resinas epoxi, ya que a menor tamaño se espera un aumento en la tenacidad, ya que la perfección microestructural de los compuestos aumenta al minimizar el tamaño de los defectos potenciales².

Muchas de las investigaciones que involucran la elaboración de un nanocomposite epoxi/nanoAu se obtienen primeramente las nanopartículas estabilizadas y dispersas en algún solvente y posteriormente se incorporan a la resina antes de iniciar el proceso de curado, son pocos los estudios donde las nanopartículas se obtienen insitu dentro de la resina. Yagci y colaboradores³⁹ produjeron las NanoAu de forma insitu mediante transferencia de electrones fotoinducida y proceso de polimerización catiónica activada por luz visible.

La incorporación de un relleno de tamaño nanométrico cambia las propiedades de la matriz polimérica por lo tanto es necesario caracterizar el nanocomposite, algunas propiedades importantes y las técnicas más utilizadas se mencionan a continuación:

- Tamaño, forma y distribución de las nanopartículas mediante microscopía electrónica de transmisión(TEM) y espectroscopía UV^{3,23,39-42}
- Propiedades térmicas como T_g , cinéticas de termodegradación: DSC, Análisis dinámico mecánico (DMA)^{39,43}
- Propiedades mecánicas y reológicas que dan una idea de la calidad de interacciones interfaciales matriz/relleno. Análisis dinámico mecánico (DMA)⁴⁴, ensayo de flexión, tensión, compresión⁴⁰
- Proceso de curado que involucra: cinética, mecanismos, punto de gel, temperatura y tiempo óptimo⁴⁵⁻⁴⁸.
- Propiedades eléctricas^{41,43,49-51}

1.2 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS

1.2.1 Calorimetría diferencial de barrido

Para determinar la influencia de la cantidad de nanopartículas en la temperatura de transición vítrea del nanocomposite, se utilizó calorimetría diferencial de barrido (DSC). El equipo es un calorímetro de flujo de calor de la marca Thermal Analysis Instruments (TA Instruments), modelo DSC Q20, figura 2.4, que cuenta con nitrógeno como gas de purga y con un sistema de enfriamiento RCS (Refrigerated Cooling System) de la misma marca.

Este equipo permite comenzar los ensayos a temperaturas inferiores a la ambiente. El calorímetro está conectado a un PC de sobremesa que cuenta con un software específico para monitorizar los resultados.

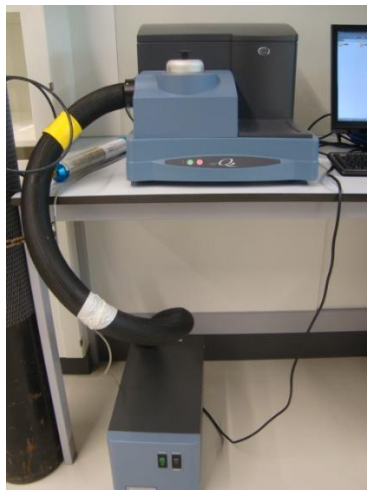


Figura 2.4 Calorímetro diferencial de barrido, DSC Q20

El ensayo en barrido de temperatura genera un termograma que permite registrar transiciones térmicas en la muestra como T_g , fusión, cristalización, entre otros.

1.2.2 Microscopio de transmisión electrónica

Técnica utilizada para determinar el tamaño medio de las nanopartículas de oro en el nanocomposite, así como la distribución de las mismas.

El TEM es un microscopio que utiliza un haz de electrones para visualizar un objeto, debido a que la potencia amplificadora de un microscopio óptico está limitada por la longitud de onda de la luz visible. Los electrones tienen una longitud de onda mucho menor que la de la luz visible, lo que le permite mostrar estructuras mucho más pequeñas.

El microscopio electrónico de transmisión emite un haz de electrones dirigido hacia el objeto que se desea aumentar. Una parte de los electrones rebotan o son absorbidos por el objeto y otros lo atraviesan formando una imagen aumentada de la muestra (hasta un millón de veces).

Los electrones que emite el cátodo de incandescencia son acelerados y reunidos a través del condensador sobre el objeto que se ha de examinar, el cual descansa a su vez sobre una película de colodión sumamente delgada. Al atravesar el objeto, los rayos electrónicos se debilitan más o menos, de acuerdo con el espesor y la composición que tiene la muestra, y a continuación el objetivo los reúne en la imagen intermedia, ya ampliada. A partir de ésta, el sistema óptico de proyección pasa a generar otra más ampliada todavía, que se hace visible sobre una pantalla fluorescente o una placa fotográfica sensible a los rayos electrónicos.

El TEM consta de las siguientes partes, que se detallan en la figura 2.5:

Cañón de electrones, que emite los electrones que chocan contra la muestra, creando una imagen aumentada.

Lentes magnéticas para crear campos que dirigen y enfocan el haz de electrones, ya que las lentes convencionales utilizadas en los microscopios ópticos no funcionan con los electrones, podemos encontrarnos con el sistema de lentes del objetivo, lentes intermedias y lentes de aumento.

El porta-muestras.

El sistema de vacío es una parte muy importante del microscopio electrónico debido a que los electrones pueden ser desviados por las moléculas del aire, se debe hacer un vacío casi total en el interior de un microscopio de estas características.

Placa fotográfica o pantalla fluorescente que se coloca detrás del objeto a visualizar para registrar la imagen aumentada.

Un ordenador es el sistema de registro que muestra la imagen que producen los electrones.

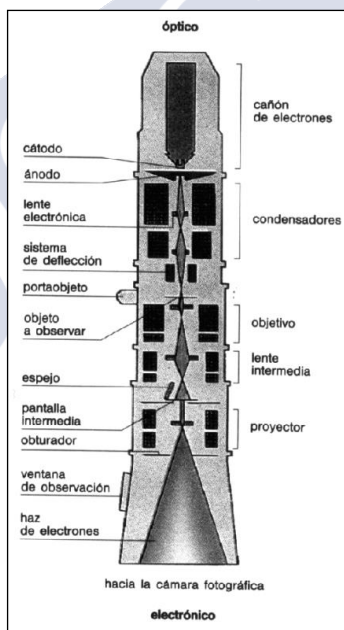


Figura 2.5. Esquema de un Microscopio electrónico de Transmisión¹

- El TEM empleado posee las siguientes características:
- Microscopio Electrónico de Transmisión JEOL JEM-1011
- Voltaje de aceleración: 40 a 100 kV.
- Magnificación: 800x a 600000x en 30 pasos. Baja magnificación de 50x a 1000x en 14 pasos.
- Portamuestra para dos muestras.

- Fotografía digital mediante cámara MEGA VIEW III (SIS).

1.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Se trabajó en la obtención e incorporación de las nanopartículas de oro en la matriz epóxica, mediante reducción insitu del Au^{3+} a Au^0 dentro de la resina, esto para favorecer una mejor dispersión y evitar procesos de aglomeración de las nanopartículas.

Se prepararon disoluciones de diferente concentración de Au^{3+} en metanol, cierta cantidad de la disolución de oro se agregó a la resina fundida, por lo que se tornó ligeramente amarilla ver figura 2.6.a. Se eligió metanol como disolvente de la sal de oro ya que la resina epoxi también es soluble en metanol y por lo tanto esto favorecería la dispersión del catión dentro de la resina, además, el metanol posee un punto de ebullición relativamente bajo por lo que se evitaría someter a la resina a temperaturas muy altas para lograr la evaporación del solvente. La mezcla se calentó con agitación magnética constante en un baño térmico a $65\text{--}70^\circ\text{C}$, figura 2.6.b, por un tiempo estimado de 1 hora por cada mililitro de disolución agregada, para lograr la evaporación del disolvente y que el Au^{3+} quedara distribuido en la resina, posteriormente se agregó borohidruro de sodio disuelto en metanol, como agente reductor, logrando que el Au^{3+} se convierta en Au^0 , se corroboró la formación de las nanopartículas por el cambio gradual de color de amarillo a rosa oscuro que presentó el sistema, producto de la fuerte absorción de las nanopartículas en el espectro visible de la luz. Figura 2.6c.

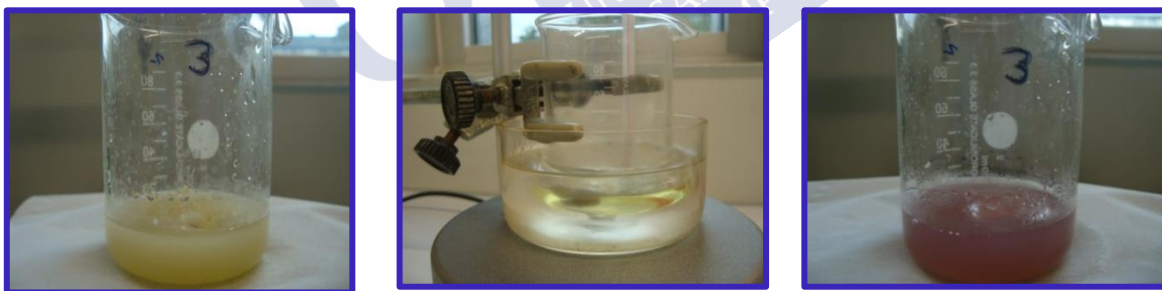


Figura 2.6. a) BADGE con disolución de Au^{3+} en metanol b) Sistema para evaporación del solvente c) BADGE con Nanopartículas de oro

Se mantuvo a $65\text{--}70^\circ\text{C}$ con agitación constante para evaporar el metanol agregado. Posteriormente se agregó la m-xililenediamina (m-XDA) en relación equimolar como agente de curado y se vertió en moldes metálicos cuadrados o cilíndricos según el requerimiento de las pruebas a realizar. (figura 2.7)

Para el precurado y curado de los nanocomposites se utilizó los tiempos y temperaturas propuestos por Martínez⁸ donde el material se precura por 24 h a 40°C y su posterior curado se lleva a cabo a 130°C durante 30 min.



Figura 2.7. Moldes metálicos para curado de los materiales

La temperatura de transición vítrea (T_g) del nanocomposites preparados con diferente contenido de NanoAu se determinó realizando un barrido en temperatura desde 40°C hasta 140°C a 10°C/min en el calorímetro Q20 de la marca TA, obteniéndose termogramas como el de la figura 2.8.

El punto de inflexión entre el inicio y final de la curva de la capacidad calorífica, indica la temperatura de transición vítrea del material, cuya media de varias repeticiones para cada composición, se muestra en la tabla 2.1. Se observa que el aumento en la concentración de nanopartículas de oro disminuye la T_g del nanocomposite comparado con la resina curada sin NanoAu, esto se puede deber a que la distribución de las nanopartículas dificultan el reticulado en ciertas zonas del material, lo cual es un fenómeno encontrado por autores diferentes tipos de nanopartículas a esta misma resina^{9,52}.

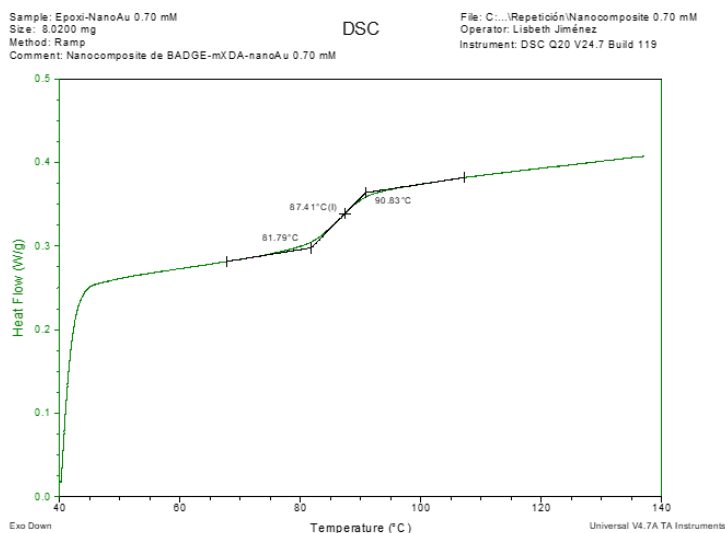


Figura 2.8. Termograma de calorimetría diferencial de barrido (modo dinámico) correspondiente al nanocomposite BADGE/0,70 mM nanoAu/m-XDA.

Se eligió el material con un contenido de nanopartículas de oro de 0,94 mM porque se necesita una concentración elevada de nanopartículas para mejorar la capacidad de almacenamiento de carga del sistema, y para los estudios cinéticos el valor de la T_g a esta concentración asegura que el material bien reticulado.

Tabla 2.1. Variación de la Temperatura de transición vítrea con el contenido de nanopartículas de oro en el Nanocomposite

Concentración NanoAu (mM)	T_g ($\pm 0,01^\circ\text{C}$)
0,00	120,12
0,20	115,18
0,50	87,35
0,70	87,41
0,94	70,15
1,41	69,87
1,88	71,87
2,35	69,57

El nanocomposite con una concentración de NanoAu de 0,94 mM fue analizado mediante microscopia de transmisión electrónica (TEM) para evaluar el tamaño y la dispersión de las partículas en la matriz epóxica. La micrografía, figura 2.9, muestra una fina distribución de las nanopartículas en la matriz epoxica, aunque también se evidencia la presencia de algunos aglomerados, los cuales se pudieron haber desarrollado a causa de la técnica de agitación utilizada en la preparación de nanocomposite y como producto de la atracción de las nanopartículas por su elevada reactividad superficial⁵³ ya que no cuentan con ningún tratamiento superficial que ayude a mantener la dispersión.

El tamaño de las partículas individuales es inferior a 50 nm y en su mayoría tienen forma esférica, que es la forma esperada por reducción química con borohidruro⁵³ al ser el tamaño del relleno menor a 100 nm el material resultante se considera como un nanocomposite.

Para aplicaciones donde se aprovechen las propiedades ópticas y eléctricas, lo ideal es que las nanopartículas de Au estuviesen presentes predominantemente como partículas individuales aisladas, pero en gran cantidad; ya que el comportamiento de resonancia del plasmón puede verse alterado en las aglomeraciones. El pico correspondiente a la excitación de resonancia del plasmón aumenta en longitud de onda y se amplía con el aumento tamaño de partícula^{38,54,55}



Figura 2.9. Micrografía TEM de nanocomposite 0,94mM en NanoAu

La eficiencia del reforzamiento es dependiente de la dispersión de las nanopartículas. Cuando se logra una buena dispersión se pueden mejorar efectivamente de forma integral las propiedades del material utilizando cantidades de refuerzo menores al 5% en peso^{2,3,15,16}. A nanoescala las propiedades mecánicas se rigen casi completamente por las interfaces debido a la gran área de superficie que domina el comportamiento macroscópico de algunos materiales²

1.4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Ebewele, R. O. *Polymer Science and Technology*; CRC Press: Boca Raton, 2000. <https://doi.org/10.1201/9781420057805>.
- (2) Pinto, D.; Bernardo, L.; Amaro, A.; Lopes, S. Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Using Alumina as Reinforcement - A Review. *J. Nano Res.* **2015**, 30, 9–38. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jnanor.30.9>.
- (3) Zheng, Y.; Zheng, Y.; Ning, R. Effects of Nanoparticles SiO₂ on the Performance of Nanocomposites. *Mater. Lett.* **2003**, 57, 2940–2944. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01401-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01401-5).
- (4) Vidil, T.; Tournilhac, F.; Musso, S.; Robisson, A.; Leibler, L. Control of Reactions and Network Structures of Epoxy Thermosets. *Prog. Polym. Sci.* **2016**, 62, 126–179. <https://doi.org/10.1016/j.progpolymsci.2016.06.003>.
- (5) Vázquez Barreiro, E. Dopaje Iónico de Resinas Epoxi Mediante Agentes Entrecruzantes Derivados de Macrociclos, Universidad Santiago de Compostela, 2015.

- (6) Areizaga, J. *Polímeros*, Ilustrada.; Editorial, S., Ed.; 2002.
- (7) Zhao, H.; Gao, J.; Li, Y.; Shen, S. CURING KINETICS AND THERMAL PROPERTY CHARACTERIZATION OF BISPHENOL-F EPOXY RESIN AND MeTHPA SYSTEM. *J. Therm. Anal.* **2003**, *74*, 227–236.
- (8) Martínez Vázquez, A. Nanocomposites Epoxi Con Nanopartículas de Oro, Universidad de Santiago de Compostela, 2009.
- (9) Fraga, F.; Castro, A.; Núñez, M. R.; Villanueva, M.; Núñez, L. Effects of Diffusion on the Kinetic Study of an Epoxy System Diglycidyl Ether of Bisphenol A / 1 , 2-Diamine Cyclohexane /. *Polymer (Guildf)*. **1999**, *77*, 2285–2295.
- (10) Fraga, L. Estudio Cinético, Dinamomecánico y Termogravimétrico Del Sistema Epoxidico BADGE(N=0)/m-XDA Mediante Las Técnicas de Análisis Termico: DSC,DMA y TGA. Construcción de Un Diagrama TTT, Santiago de Compostela, 2001.
- (11) Liu, G.; Zhang, L.; Qu, X.; Li, Y.; Gao, J.; Yang, L. A New Curing Kinetic Model and Its Application to BPSE/DDM Epoxy System. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, *65* (3), 837–846. <https://doi.org/10.1023/A:1011984317337>.
- (12) Sbirrazzuoli, N.; Vyazovkin, S.; Mititelu, A.; Sladic, C.; Vincent, L. A Study of Epoxy-Amine Cure Kinetics by Combining Isoconversional Analysis with Temperature Modulated DSC and Dynamic Rheometry. *Macromol. Chem. Phys.* **2003**, *204* (15), 1815–1821. <https://doi.org/10.1002/macp.200350051>.
- (13) Ferdosian, F.; Ebrahimi, M.; Jannesari, A. Curing Kinetics of Solid Epoxy/DDM/Nanoclay: Isoconversional Models versus Fitting Model. *Thermochim. Acta* **2013**, *568*, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.06.001>.
- (14) Macosko, C. W. Rheological Changes during Crosslinking. *Br. Polym. J.* **1985**, *17* (2), 239–245. <https://doi.org/10.1002/pi.4980170228>.
- (15) Eustis, S.; El-Sayed, M. A. Why Gold Nanoparticles Are More Precious than Pretty Gold: Noble Metal Surface Plasmon Resonance and Its Enhancement of the Radiative and Nonradiative Properties of Nanocrystals of Different Shapes. *Chem. Soc. Rev.* **2006**, *35* (3), 209–217. <https://doi.org/10.1039/b514191e>.
- (16) Alex, S.; Tiwari, A. Functionalized Gold Nanoparticles: Synthesis, Properties and Applications-A Review. *J. Nanosci. Nanotechnol.* **2015**, *15* (3), 1869–1894. <https://doi.org/10.1166/jnn.2015.9718>.
- (17) Birtcher, R. C.; Donnelly, S. E.; Schlutig, S. Nanoparticle Ejection from Gold during Ion Irradiation. *Nucl. Instruments Methods Phys. Res. Sect. B Beam Interact. with Mater. Atoms* **2004**, *215* (1–2), 69–75. [https://doi.org/10.1016/S0168-583X\(03\)01789-0](https://doi.org/10.1016/S0168-583X(03)01789-0).
- (18) Lung, J.-K.; Huang, J.-C.; Tien, D.-C.; Liao, C.-Y.; Tseng, K.-H.; Tsung, T.-T.; Kao, W.-S.; Tsai, T.-H.; Jwo, C.-S.; Lin, H.-M.; et al. Preparation of Gold Nanoparticles

by Arc Discharge in Water. *J. Alloys Compd.* **2007**, 434–435, 655–658.
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2006.08.213>.

- (19) Sakamoto, M.; Fujistuka, M.; Majima, T. Light as a Construction Tool of Metal Nanoparticles: Synthesis and Mechanism. *J. Photochem. Photobiol. C Photochem. Rev.* **2009**, 10 (1), 33–56. <https://doi.org/10.1016/j.jphotochemrev.2008.11.002>.
- (20) Zhou, Y.; Wang, C. Y.; Zhu, Y. R.; Chen, Z. Y. A Novel Ultraviolet Irradiation Technique for Shape-Controlled Synthesis of Gold Nanoparticles at Room Temperature. *Chem. Mater.* **1999**, 11 (9), 2310–2312.
<https://doi.org/10.1021/cm990315h>.
- (21) Krinke, T. J.; Deppert, K.; Magnusson, M. H.; Schmidt, F.; Fissan, H. Microscopic Aspects of the Deposition of Nanoparticles from the Gas Phase. *J. Aerosol Sci.* **2002**, 33 (10), 1341–1359. [https://doi.org/10.1016/S0021-8502\(02\)00074-5](https://doi.org/10.1016/S0021-8502(02)00074-5).
- (22) Tangeysh, B.; Moore Tibbetts, K.; Odhner, J. H.; Wayland, B. B.; Levis, R. J. Gold Nanoparticle Synthesis Using Spatially and Temporally Shaped Femtosecond Laser Pulses: Post-Irradiation Auto-Reduction of Aqueous $[\text{AuCl}_4^-]$. *J. Phys. Chem. C* **2013**, 117 (36), 18719–18727. <https://doi.org/10.1021/jp4056494>.
- (23) Mohamed, M. B.; Ahmadi, T. S.; Link, S.; Braun, M.; El-Sayed, M. A. Hot Electron and Phonon Dynamics of Gold Nanoparticles Embedded in a Gel Matrix. *Chem. Phys. Lett.* **2001**, 343 (1–2), 55–63. [https://doi.org/10.1016/S0009-2614\(01\)00653-4](https://doi.org/10.1016/S0009-2614(01)00653-4).
- (24) Debnath, D.; Kim, S. H.; Geckeler, K. E. The First Solid-Phase Route to Fabricate and Size-Tune Gold Nanoparticles at Room Temperature. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19 (46), 8810. <https://doi.org/10.1039/b905260g>.
- (25) Grzelczak, M.; Pérez-Juste, J.; Mulvaney, P.; Liz-Marzán, L. M. Shape Control in Gold Nanoparticle Synthesis. *Chem. Soc. Rev.* **2008**, 37 (9), 1783.
<https://doi.org/10.1039/b711490g>.
- (26) Zhang, J.; Langille, M. R.; Personick, M. L.; Zhang, K.; Li, S.; Mirkin, C. A. Concave Cubic Gold Nanocrystals with High-Index Facets. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132 (40), 14012–14014. <https://doi.org/10.1021/ja106394k>.
- (27) Joshi, G. K.; McClory, P. J.; Muhoherac, B. B.; Kumbhar, A.; Smith, K. A.; Sardar, R. Designing Efficient Localized Surface Plasmon Resonance-Based Sensing Platforms: Optimization of Sensor Response by Controlling the Edge Length of Gold Nanoprisms. *J. Phys. Chem. C* **2012**, 116 (39), 20990–21000.
<https://doi.org/10.1021/jp302674h>.
- (28) Xia, Y.; Xiong, Y.; Lim, B.; Skrabalak, S. E. Shape-Controlled Synthesis of Metal Nanocrystals: Simple Chemistry Meets Complex Physics? *Angew. Chemie Int. Ed.* **2009**, 48 (1), 60–103. <https://doi.org/10.1002/anie.200802248>.
- (29) Krasteva, N.; Krustev, R.; Yasuda, A.; Vossmeier, T. Vapor Sorption in Self-Assembled Gold Nanoparticle/ Dendrimer Films Studied by Specular Neutron Reflectometry. *Lagmuir* **2003**, 19 (19), 7754–7760.

<https://doi.org/10.1021/la0267488>.

- (30) Matsui, J.; Akamatsu, K.; Hara, N.; Miyoshi, D.; Nawafune, H.; Tamaki, K.; Sugimoto, N. SPR Sensor Chip for Detection of Small Molecules Using Molecularly Imprinted Polymer with Embedded Gold Nanoparticles. *Anal. Chem.* **2005**, 77 (13), 4282–4285. <https://doi.org/10.1021/ac050227i>.
- (31) Tokareva, I.; Minko, S.; Fendler, J. H.; Hutter, E. Nanosensors Based on Responsive Polymer Brushes and Gold Nanoparticle Enhanced Transmission Surface Plasmon Resonance Spectroscopy. *J. Am. Chem. Soc.* **2004**, 126 (49), 15950–15951. <https://doi.org/10.1021/ja044575y>.
- (32) Zhao, M.; Crooks, R. M. Intradendrimer Exchange of Metal Nanoparticles. *Chem. Mater.* **1999**, 11 (11), 3379–3385. <https://doi.org/10.1021/cm990435p>.
- (33) Laudenslager, M. J.; Schiffman, J. D.; Schauer, C. L. Carboxymethyl Chitosan as a Matrix Material for Platinum, Gold, and Silver Nanoparticles. *Biomacromolecules* **2008**, 9 (10), 2682–2685. <https://doi.org/10.1021/bm800835e>.
- (34) Cui, W.; Lu, W.; Zhang, Y.; Lin, G.; Wei, T.; Jiang, L. Gold Nanoparticle Ink Suitable for Electric-Conductive Pattern Fabrication Using in Ink-Jet Printing Technology. *Colloids Surfaces A Physicochem. Eng. Asp.* **2010**, 358 (1–3), 35–41. <https://doi.org/10.1016/j.colsurfa.2010.01.023>.
- (35) Reiser, B.; González-García, L.; Kanelidis, I.; Maurer, J. H. M.; Kraus, T. Gold Nanorods with Conjugated Polymer Ligands: Sintering-Free Conductive Inks for Printed Electronics. *Chem. Sci.* **2016**, 7 (7), 4190–4196. <https://doi.org/10.1039/c6sc00142d>.
- (36) Zaioncz, S.; Dahmouche, K.; Paranhos, C. M.; Gil, R. A. S. S.; Soares, B. G. Relationships between Nanostructure and Dynamic-Mechanical Properties of Epoxy Network Containing PMMA-Modified Silsesquioxane. *Express Polym. Lett.* **2009**, 3 (6), 340–351. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.43>.
- (37) Bozkurt, E.; Kaya, E.; Tanoğlu, M. Mechanical and Thermal Behavior of Non-Crimp Glass Fiber Reinforced Layered Clay/Epoxy Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67 (15–16), 3394–3403. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.021>.
- (38) Schaadt, D. M.; Feng, B.; Yu, E. T. Enhanced Semiconductor Optical Absorption via Surface Plasmon Excitation in Metal Nanoparticles. *Appl. Phys. Lett.* **2005**, 86 (6), 1–3. <https://doi.org/10.1063/1.1855423>.
- (39) Yagci, Y.; Sangermano, M.; Rizza, G. Synthesis and Characterization of Gold - Epoxy Nanocomposites by Visible Light Photoinduced Electron Transfer and Cationic Polymerization Processes. *Macromolecules* **2008**, 41 (20), 7268–7270. <https://doi.org/10.1021/ma801776y>.
- (40) Fu, S.-Y.; Feng, X.-Q.; Lauke, B.; Mai, Y.-W. Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of

- Particulate–Polymer Composites. *Compos. Part B Eng.* **2008**, 39 (6), 933–961. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>.
- (41) Zhao, X.; Ding, X.; Deng, Z.; Zheng, Z.; Peng, Y.; Tian, C.; Long, X. A Kind of Smart Gold Nanoparticle-Hydrogel Composite with Tunable Thermo-Switchable Electrical Properties. *New J. Chem.* **2006**, 30 (6), 915–920. <https://doi.org/10.1039/b601069e>.
 - (42) Eschbach, J.; Rouxel, D.; Vincent, B.; Mugnier, Y.; Galez, C.; Le Dantec, R.; Bourson, P.; Krüger, J. K.; Elmazria, O.; Alnot, P. Development and Characterization of Nanocomposite Materials. *Mater. Sci. Eng. C* **2007**, 27 (5-8 SPEC. ISS.), 1260–1264. <https://doi.org/10.1016/j.msec.2006.07.035>.
 - (43) Singha, S.; Thomas, M. J. Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2008**, 15 (1), 12–23. <https://doi.org/10.1109/T-DEI.2008.4446732>.
 - (44) Yagci, Y.; Sangermano, M.; Rizza, G. In Situ Synthesis of Gold-Cross-Linked Poly(Ethylene Glycol) Nanocomposites by Photoinduced Electron Transfer and Free Radical Polymerization Processes. *Chem. Commun.* **2008**, No. 24, 2771–2773. <https://doi.org/10.1039/b803279c>.
 - (45) Ivankovic, M.; Incarnato, L.; Kenny, J. M.; Nicolais, L. Curing Kinetics and Chemorheology of Epoxy/Anhydride System. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, 90 (11), 3012–3019. <https://doi.org/10.1002/app.12976>.
 - (46) González, F.; Galego, N. Estudio de La Reacción de Curado Del Sistema Éter Diglicídico Del Bisfenol-A (DGEBA) y La Dietilentriamina (DETA) Por Calorimetría Diferencial de Barrido. *Polímeros* **2000**, 10 (4), 218–223. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282000000400009>.
 - (47) Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27 (18), 1515–1532. <https://doi.org/10.1002/marc.200600404>.
 - (48) Vyasovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Mechani Sm and Kinetcs of Epoxi-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules* **1996**, 29, 1867–1873.
 - (49) Yousefi, N.; Sun, X.; Lin, X.; Shen, X.; Jia, J.; Zhang, B.; Tang, B.; Chan, M.; Kim, J. K. Highly Aligned Graphene/Polymer Nanocomposites with Excellent Dielectric Properties for High-Performance Electromagnetic Interference Shielding. *Adv. Mater.* **2014**, 26 (31), 5480–5487. <https://doi.org/10.1002/adma.201305293>.
 - (50) Yang Cao; Irwin, P. C.; Younsi, K. The Future of Nanodielectrics in the Electrical Power Industry. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2004**, 11 (5), 797–807. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2004.1349785>.
 - (51) Gonon, P.; Boudefel, A. Electrical Properties of Epoxy/Silver Nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **2006**, 99 (2), 024308. <https://doi.org/10.1063/1.2163978>.

- (52) Zabihi, O.; Ghasemlou, S. Nano-CuO/Epoxy Composites: Thermal Characterization and Thermo-Oxidative Degradation. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2012**, *17* (2), 108–121. <https://doi.org/10.1080/1023666X.2012.639930>.
- (53) Rahman, W. N.; Bishara, N.; Ackerly, T.; He, C. F.; Jackson, P.; Wong, C.; Davidson, R.; Geso, M. Enhancement of Radiation Effects by Gold Nanoparticles for Superficial Radiation Therapy. *Nanomedicine Nanotechnology, Biol. Med.* **2009**, *5* (2), 136–142. <https://doi.org/10.1016/j.nano.2009.01.014>.
- (54) Nakayama, K.; Tanabe, K.; Atwater, H. A. Plasmonic Nanoparticle Enhanced Light Absorption in GaAs Solar Cells. *Appl. Phys. Lett.* **2008**, *93* (12), 5–8. <https://doi.org/10.1063/1.2988288>.
- (55) Link, S.; El-Sayed, M. A. Size and Temperature Dependence of the Plasmon Absorption of Colloidal Gold Nanoparticles. *J. Phys. Chem. B* **1999**, *103* (21), 4212–4217. <https://doi.org/10.1021/jp984796o>.



CAPÍTULO 3. CINÉTICA DE CURADO



CAPÍTULO 3. CINÉTICA DE CURADO

En este apartado se encontró un modelo cinético que describir la reacción de curado del sistema BADGE (n=0)/m-XDA reforzado con nanopartículas de oro, mediante calorimetría diferencial de barrido, en todo el rango de conversión incluyendo el control por difusión.. este modelo cinético servirá para caracterizar las reacciones de estos sistemas entrecruzados. Posteriormente mediante un estudio termodinámico se calcularon los cambios en la entalpía, entropía y energía libre de Gibbs a diferentes temperaturas de curado durante la formación del complejo activado.

3.1 INTRODUCCIÓN

3.1.1 Cinética de la reacción de curado

El estudio cinético de las resinas termoestables tiene gran importancia para desarrollar el conocimiento básico sobre aspectos de curado, para entender la relación que existe entre la estructura, las propiedades y el procesamiento del material para establecer las condiciones óptimas de manufactura y utilización del mismo¹⁻³.

La cinética química estudia las velocidades de las reacciones químicas y los mecanismos a través de los cuales éstas se producen. La velocidad de reacción es la rapidez con que se modifica la concentración de un producto o un reactivo al transcurrir el tiempo de reacción, ya sea que descienda la concentración de un reactivo o aumente la de un producto en el curso de esta⁴. En el caso de un sistema epoxi-amino, la reacción se conoce como curado, la tasa de conversión estará descrita por el consumo de grupos funcionales epóxicos y aminos y la producción de enlaces alifáticos. Los estudios cinéticos de sistemas epóxicos se pueden basar en métodos mecanicistas o métodos fenomenológicos.

En el método mecanicista las concentraciones de productos o reactivos se controlan durante la reacción y las tasas de cambio de las concentraciones se ajustan a una ecuación. Una vez que el mecanismo se determina y se modela, la reacción se puede describir en función de las concentraciones de reactivos y productos como función de una constante dependiente de la temperatura¹. Diferentes sistemas epóxicos se han estudiado utilizando métodos mecanicistas^{1,5}. Sin embargo, hay estudios que indican que los modelos mecanicistas no se ajustan a los datos experimentales de muchos sistemas epoxi-amino¹, ya que las reacciones de curado, en su mayoría, son muy complejas, incluyen múltiples reacciones con varias ecuaciones cinéticas sobrepuestas, que requieren modelos muy complejos. Por esta razón muchos investigadores han utilizado modelos fenomenológicos para ajustar sus resultados experimentales⁶⁻⁹.

Los modelos fenomenológicos relacionan la conversión con alguna propiedad física que dependa de ella, por ejemplo el cambio en la densidad, momento, viscosidad, o calor de reacción entre otros⁴. Estos modelos describen el grado de conversión o porcentaje de

reticulación como una función del tiempo y de la temperatura. Así estos modelos no requieren conocer el mecanismo de reacción sino únicamente el cambio en las propiedades. El modelo de Kamal¹⁰, es uno de los más utilizados y que muestra mejor ajuste para diferentes sistemas epoxi-amino. A partir de este se puede determinar la velocidad en función los parámetros cinéticos que intervienen tales como el orden de reacción y las constantes cinéticas de velocidad.

Las ecuaciones de velocidad de reacción ($\frac{d\alpha}{dt}$) basadas en el modelo de ley de potencia generalmente consisten en dos funciones independientes diferentes: Una dependiente de la temperatura ($k(T)$) y otra dependiente de la conversión ($f(\alpha)$)

$$\frac{d\alpha}{dt} = f(\alpha) \cdot k(T) \text{ Ecuación 3.1}$$

La ecuación de Arrhenius, ecuación 3.2 es la utilizada para establecer la dependencia de k respecto a la temperatura

$$k = A \cdot e^{-E/RT} \text{ Ecuación 3.2}$$

Donde A es el factor preexponencial, R la constante de los gases ideales, T es la temperatura absoluta y E es la energía de activación.

En el modelo cinético de orden n , ecuación 3.3, la velocidad de reacción es proporcional a la cantidad de material que aún no ha reaccionado y la velocidad de reacción es máxima justo al inicio del proceso reactivo.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (1 - \alpha)^n \cdot k(T) \text{ Ecuación 3.3}$$

La función de conversión normalmente se estima en términos de un mecanismo autocatalítico, en el caso de las resinas epóxicas², por lo tanto la ecuación 3.1 se convierte en la ecuación 3.4

$$\frac{d\alpha}{dt} = k_2 \cdot \alpha^m (1 - \alpha)^n \text{ Ecuación 3.4}$$

Donde m y n son parámetros ajustables que representan los órdenes de reacción y α es la fracción de conversión a cualquier tiempo t .

Para tener en cuenta el comportamiento autocatalítico, es decir que la velocidad de reacción inicial de la reacción autocatalítica no es cero, Kamal propuso la expresión generalizada que se muestra en la ecuación 3.5. Este modelo cinético asume proporciones estequiométricas y reactividad equivalente de todos los hidrógenos aminicos¹⁰.

$$\frac{d\alpha}{dt} = (k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \text{ Ecuación 3.5}$$

Donde:

k_1 corresponde a la constante de velocidad de reacción para el mecanismo de orden n

$$k_1 = A_1 \cdot e^{-E_1/RT} \text{ Ecuación 3.6}$$

k_2 representa la constante de velocidad para el mecanismo autocatalítico

$$k_2 = A_2 \cdot e^{-E_2/RT} \quad \text{Ecuación 3.7}$$

El modelo de Kamal, ha sido ampliamente utilizado en estudios para ajustar los datos experimentales de diferentes sistemas epoxídicos con muy buenos resultados^{1,8,9,11}, sin embargo no permite entender el mecanismo de la reacción de curado, ya que básicamente es un modelo fenomenológico. Autores como Liu y colaboradores¹² lo consideran un caso especial del modelo mecanicista cinético basado en la existencia del complejo epoxi-hidroxilo.

A valores altos de conversión la movilidad de los grupos reactivos disminuye por aumento del grado de entrecruzamiento y por ende de la viscosidad, para tomar en consideración este efecto, es necesario corregir la ecuación de velocidad introduciendo un término denominado factor de difusión cuyos valores van desde uno en etapas iniciales de la reacción cuando predomina la cinética química y tiende a cero al final de la misma¹³.

En general las reacciones de curado de resinas termoestables, son altamente exotérmicas, el calor liberado a cualquier tiempo es proporcional al número de moles reaccionados a ese tiempo, por lo tanto también es proporcional al grado de conversión de la reacción¹⁴⁻¹⁶. Si la reacción de curado involucra solamente un evento térmico la velocidad de reacción $d\alpha/dt$ es proporcional al flujo de calor dH/dt , de acuerdo a la siguiente expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_T} \quad \text{Ecuación 3.8}$$

La calorimetría diferencial de barrido (DSC por sus siglas en inglés) es una técnica que permite determinar el flujo de calor del el sistema reaccionante y es una herramienta que ha sido ampliamente utilizada para estudiar la reacción de curado epoxi-amino^{2,6,13,17,18}.

3.2 CALORÍMETRO DIFERENCIAL DE BARRIDO

Es un equipo donde se somete una muestra de masa conocida a un programa de temperatura y los cambios en su capacidad calorífica se siguen como cambios en el flujo de calor. Los datos se obtienen como variaciones de calor en función de la temperatura.

La calorimetría diferencial de barrido, o DSC, es una técnica experimental dinámica que nos permite determinar la cantidad de calor que absorbe o libera una sustancia, cuando es mantenida a temperatura constante, durante un tiempo determinado, o cuando es calentada o enfriada a velocidad constante, en un determinado intervalo de temperaturas en un ambiente controlado¹⁹. Con lo cual se puede obtener información cualitativa y cuantitativa de los cambios físicos y químicos asociados con los procesos endotérmicos y exotérmicos o con cambios en la capacidad calorífica de la muestra²⁰. Los datos obtenidos permiten realizar los siguientes estudios en polímeros incluyendo nanocomposites: temperaturas de transición vítrea (T_g), Cinética de curado del sistema, estudio termodinámico del sistema, envejecimiento físico, polimorfismo, temperaturas de fusión y cristalización entre otros.

Actualmente los calorímetros diferenciales de barrido se encuentran diseñados para determinar entalpías de los procesos midiendo el flujo calorífico que es requerido para mantener tanto la muestra de material como la de referencia a una misma temperatura, usando una velocidad de calentamiento programada para barrer un rango apropiado de temperaturas. Como muestra de referencia se toma aquella que no experimenta ningún tipo de cambio estructural o de reacción aparente.

Según el mecanismo de operación los DSCs se clasifican en dos tipos:

DSC de flujo de calor: La muestra y la referencia se calientan a una velocidad lineal en un solo horno y el calor se transfiere a la muestra y a la referencia a través de un disco termoeléctrico, figura 3.1a

DSC de flujo de compensación de potencia: muestra y la referencia se colocan en hornos separados. La muestra y la referencia se mantienen a la misma temperatura y la diferencia de potencia térmica requerida para mantenerlas a la misma temperatura se mide y se traza en función de la temperatura, figura 3.1b

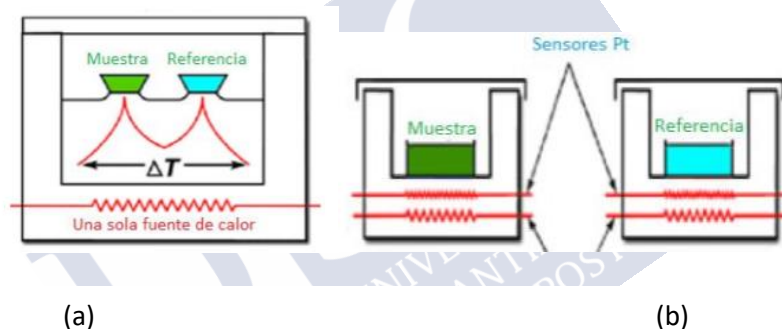


Figura 3.1.a) DCS de flujo de calor b) DSC de compensación de potencia²¹

Para cualquiera de los tipos de DSC, este puede operar en modo dinámico o isotérmico

- **En régimen dinámico:** la temperatura de los hornos aumenta a una velocidad controlada y previamente determinada por el operador. En este modo se mide la diferencia de potencia que es necesario suministrar para mantener las cápsulas de muestra y de referencia a la misma temperatura.
- **En régimen isotérmico:** se estabilizan los hornos a una temperatura determinada por el operador y se mantiene constante. Lo que se mide aquí es la diferencia de calor suministrada a ambas cápsulas para mantener constante su temperatura durante el tiempo.

Termogramas de DSC

Un termograma de DSC es la representación de flujo de calor frente a temperatura o tiempo que se obtiene en el análisis térmico, figura 3.2.

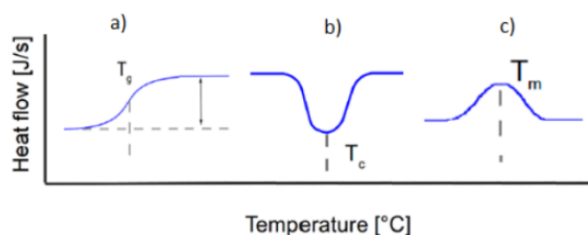


Figura 3.2. Curvas típicas de DSC²¹

La inflexión en la curva (figura 3.2a) indica un cambio en la capacidad calorífica de la muestra cuyo punto medio corresponde a la temperatura de transición vítrea del material. El sentido hacia dónde va la curva (arriba o abajo) indicara que tipo de proceso se está produciendo, y depende de cómo defina en el equipo este flujo de calor. Suponiendo que en la figura 3.2 un pico hacia abajo corresponde a un proceso exotérmico, la figura 3.2b representaría cristalización, una señal similar se vería en la reacción de curado de sistemas epoxi-amina los cuales son procesos exotérmicos. La curva contraria indicara entonces un proceso endotérmico, y el pico indicara en este caso la temperatura de fusión (Figura 3.2c).

La calorimetría diferencial de barrido tiene muchas ventajas que han contribuido a su amplio empleo como, por ejemplo, sencillez en la preparación de las muestras, pequeñas cantidades de muestra, utilización en líquidos y en sólidos, amplio intervalo de temperatura y una excelente capacidad para obtener resultados cuantitativos²².

Para el estudio de la cinética de curado de los materiales nanocompuestos se utilizó un calorímetro de flujo de calor de la marca Thermal Analysis Instruments (TA Instruments), modelo DSC Q20, figura 3.3, que cuenta con nitrógeno como gas de purga y con un sistema de enfriamiento RCS (Refrigerated Cooling System) de la misma marca. Este equipo permite comenzar los ensayos a temperaturas inferiores a la ambiente. El calorímetro está conectado a un PC de sobremesa que cuenta con un software específico para monitorizar los resultados.

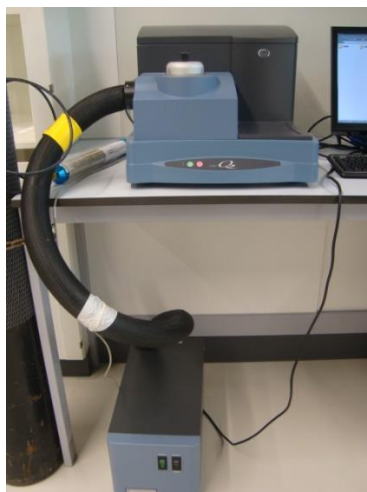


Figura 3.3. Calorímetro diferencial de barrido, DSC Q20

Especificaciones

- Rango de Temperatura con RCS: de $-180\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $725\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Exactitud de temperatura: $\pm 0,1\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Precisión de temperatura: $\pm 0,05\text{ }^{\circ}\text{C}$.
- Rango de medición dinámico: $\pm 350\text{ mW}$.
- Resolución digital: $> 0,04\text{ }\mu\text{W}$.
- Curvatura de la línea base (-50 a $300\text{ }^{\circ}\text{C}$): $<0,15\text{ mW}$.
- Reproducibilidad de línea de base: $<0,04\text{ mW}$.
- Sensibilidad DSC: $1,0\text{ }\mu\text{W}$.
- Permite flujo de nitrógeno o aire.
- Muestras entre $0,5$ a 100 mg .
- Volumen de las muestras líquidas: $10\mu\text{l}$ con cápsulas herméticas y hasta $75\mu\text{l}$ * con cápsulas de alto volumen. * Con este volumen de muestra no se pueden alcanzar temperaturas superiores a $250\text{ }^{\circ}\text{C}$.

La técnica de DSC es una herramienta muy útil para complementar el estudio de los mecanismos de reacción que pueden determinarse por técnicas como espectroscopía infrarroja con transformada de Fourier (FTIR)^{8,17,18,23,24}, cromatografía líquida HPLC, Resonancia magnética nuclear NMR²⁵

3.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Las nanopartículas de oro fueron obtenidas in situ en la resina diglicil éter de bisfenol A ($n=0$), como se describió en apartado 2.3. por mezcla con una disolución de $\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ y posterior reducción con borohidruro de sodio, para obtener una concentración final de $0,94\text{ mM}$. El agente entrecruzante m-xililendiamina (m-XDA), se agregó en una relación equimolar, se mezcló rápidamente y se tomó una alícuota con un peso específico ($9\text{--}13\text{ mg}$) que se introdujo en la cápsula de aluminio abierta. Los análisis se efectuaron en un calorímetro diferencial de barrido TA-Q20 en modo dinámico y en modo isotérmico a las temperaturas seleccionadas utilizando nitrógeno como gas de purga.

Para determinar la entalpía total de curado (ΔH_T), se utilizó el régimen dinámico, donde se obtuvo la entalpía de reacción como función de la temperatura. La mezcla de resina con nanopartículas de oro y el entrecruzante se puso a reaccionar dentro calorímetro a una velocidad de calentamiento de $10^\circ\text{C}/\text{min}$ desde -30°C hasta 250°C . El valor de ΔH_T se calculó como el área de la señal exotérmica correspondiente a la reacción de curado del sistema, como se observa en la figura 3.4

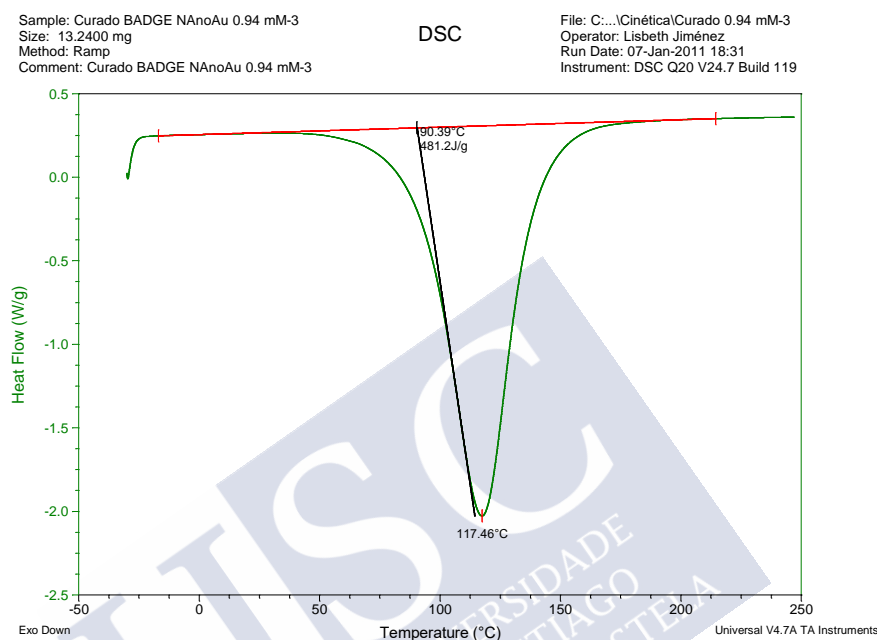


Figura 3.4. Termograma de calorimetría diferencial de barrido (modo dinámico) correspondiente a la reacción de curado del nanocomposite BADGE /m-XDA/NanoAu.

El ΔH_T determinado como la media valores obtenidos en varias repeticiones para este sistema corresponde a $482,5 \pm 4,9$ J/g. Este valor es más bajo que el reportado por Fraga et al.⁸ de 521,33 J/g para el sistema BADGE/m-XDA sin nanopartículas. Este hecho indica que la reacción de curado del sistema con nanopartículas de oro es menos exotérmica y que las nanopartículas aunque de un tamaño reducido pueden causar impedimentos estéricos que reduzcan la reticulación.

La temperatura de transición vítrea (T_g) del nanocomposite después del curado dinámico dentro del calorímetro se determinó realizando un barrido en temperatura desde 5°C hasta 250°C a $10^\circ\text{C}/\text{min}$, obteniéndose termogramas como el de la figura 3.5. El punto de inflexión entre el inicio y final de la curva de la capacidad calorífica, indica la temperatura de transición vítrea del material, cuya media de varias repeticiones es $110,8 \pm 3,2$ $^\circ\text{C}$, aproximadamente 10°C por debajo de la T_g del sistema sin nanopartículas de oro, este hecho sugiere que las nanopartículas afectan levemente la reticulación del sistema provocando una disminución en el valor de la T_g .

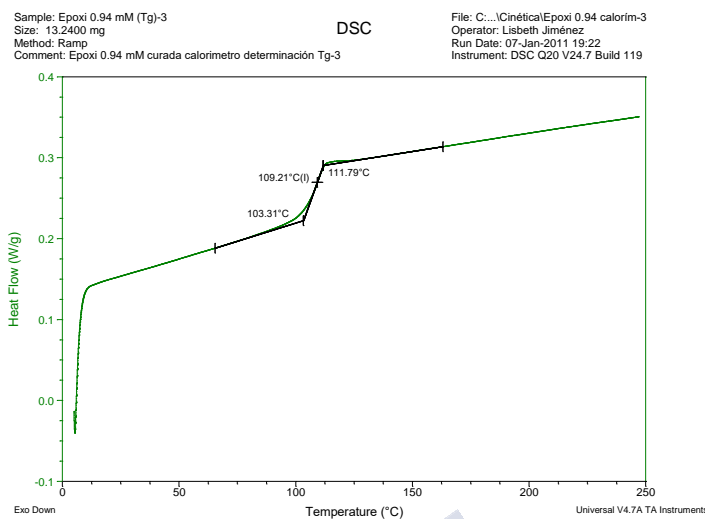


Figura 3.5. Termograma de calorimetría diferencial de barrido (modo dinámico) correspondiente al nanocomposite BADGE/0,94 mM nanoAu/m-XDA previamente curado en el calorímetro.

Se realizaron ensayos calorimétricos en modo isotérmico a 40, 50, 60, 70, 80 y 100°C. La figura 3.6, representa el termograma obtenido a 70°C, los termogramas restantes se pueden consultar en anexos. El área de la curva representa la entalpía de la reacción de curado a esa temperatura (ΔH_c) y el mínimo en la curva representa el flujo máximo calor debido a la reacción de curado, pasado este punto el flujo de calor decrece hasta obtener un valor constante. Lo que implica que conforme avanza la reacción el flujo de calor tiende a cero, lo cual es esperado en la reacción de este tipo de sistemas epoxídicos⁸.

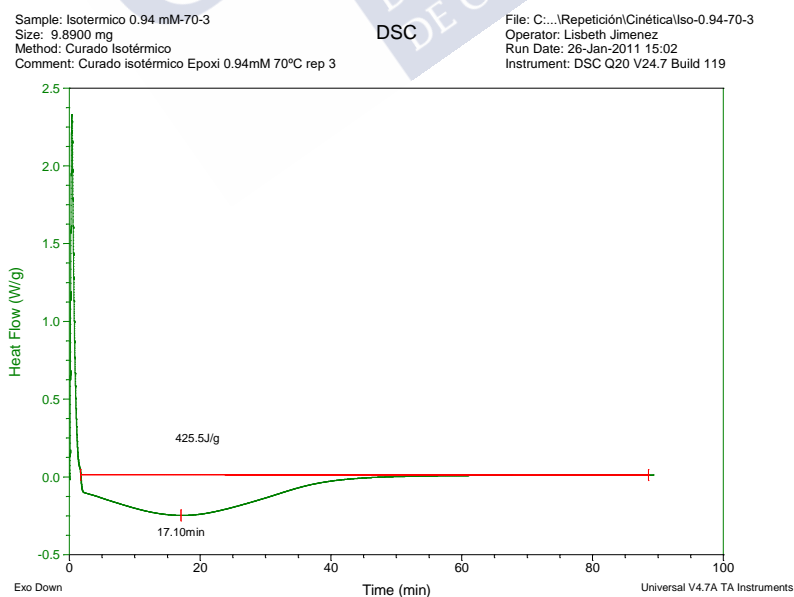


Figura 3.6. Termograma de calorimetría diferencial de barrido, modo isotérmico a 70°C, correspondiente a la reacción de curado del nanocomposite BADGE/0,94 mM nanoAu/m-XDA.

La tabla 3.1 muestra los valores de ΔH_t a cada temperatura y el grado de conversión calculado mediante la ecuación 3.9. Se puede observar que conforme aumenta la temperatura de curado también aumenta la conversión del sistema, obteniéndose una conversión máxima de 0,95 a 80°C, coincidiendo con el máximo de conversión encontrada por Núñez y colaboradores¹⁷ y Martínez²² y Fraga⁸ para este sistema sin nanopartículas de oro. La adición de las nanopartículas no afecta la conversión máxima del sistema. A temperaturas superiores a 80°C la conversión tiende a decrecer lo que justifica el rango de temperatura seleccionado para los análisis isotérmicos de calorimetría. Si se comparan los resultados obtenidos con estudios similares, pero sin NanoAu, se comprueba que siguen un comportamiento semejante¹³.

$$\alpha = \frac{\Delta H_t}{\Delta H_T} \quad \text{Ecuación 3.9}$$

Tabla 3.1 . Entalpías de reacción (ΔH_r) y valores de conversión(α) a las diferentes temperaturas de curado

Temperatura (°C)	ΔH_t (J/g)	α
40	334,1±67,4	0,69±0,14
50	359,7±60,7	0,75±0,12
60	412,2±49,2	0,85±0,10
70	422,2±48,1	0,88±0,10
80	457,7±23,7	0,95±0,06
90	451,6±25,4	0,94±0,06
100	450,9±25,3	0,93±0,06

El comportamiento de la conversión frente al tiempo de reacción a temperaturas entre 40 y 80°C se representaron en la figura 3.7, se observa que la conversión aumenta rápidamente con el tiempo en etapas iniciales de curado hasta alcanzar un máximo, especialmente a temperaturas altas, pasado este momento los valores de conversión se mantienen prácticamente constantes. Este comportamiento coincide con la tendencia encontrada en otros estudios de sistemas similares sin nanopartículas^{13,18,26}. Fraga y colaboradores¹³, que lo atribuyen a la disminución de la movilidad de los grupos reactivos provocada por el aumento del peso molecular del sistema con el tiempo, lo que conlleva a que la reacción de entrecruzamiento prácticamente se detenga después de transcurridos tiempos largos.

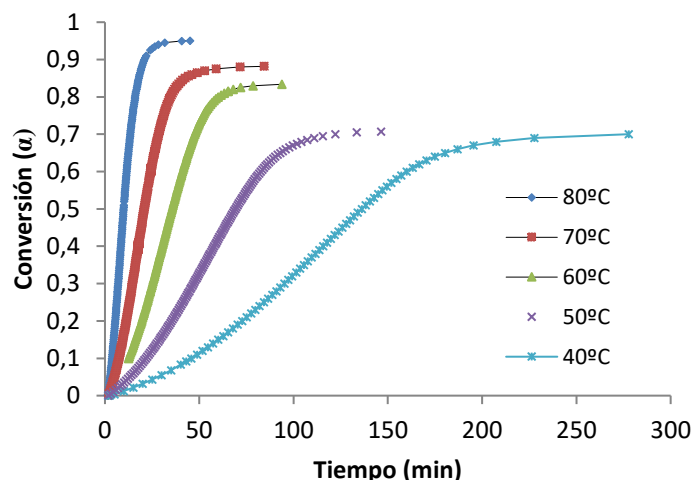


Figura 3.7. Conversión (α) frente a tiempo a las diferentes temperaturas de los isoterms para el sistema BADGE /m-XDA/NanoAu

Por medio de la calorimetría diferencial de barrido, se puede determinar la velocidad de reacción curado a través de la velocidad de generación de calor, mediante la expresión:

$$\frac{d\alpha}{dt} = \frac{dH/dt}{\Delta H_T} \quad \text{Ecuación 3.10}$$

Donde dH/dt es la ordenada de la curva en un ensayo isotérmico y ΔH_T es la energía total de reacción determinado mediante análisis dinámico.

Las velocidades de reacción se representaron frente al tiempo a las diferentes temperaturas de curado en la figura 3.8. Se observa que el pico de $d\alpha/dt$ es más alto y se desplaza a tiempos más cortos con el incremento de la temperatura. La velocidad de reacción aumenta rápidamente hasta alcanzar un máximo a $t > 0$ lo que contradice un mecanismo simple de orden n . Esto es provocado probablemente por el aumento en la concentración de grupos hidroxilo ($^{\circ}\text{OH}$) (autoaceleración) que crece al aumentar el grado de conversión (ver figura 3.9) hasta valores máximos en conversiones entre 0,34 y 0,41, posteriormente la velocidad decrece para volverse cero antes que la conversión alcance el valor de uno debido a los efectos del control por difusión^{12,18}

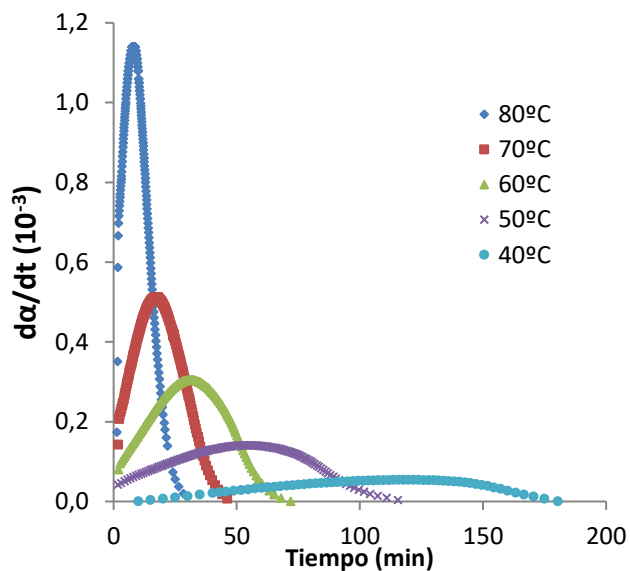


Figura 3.8. Velocidad de conversión frente a tiempo a las diferentes temperaturas de los isoterms para el sistema BADGE/m-XDA/NanoAu

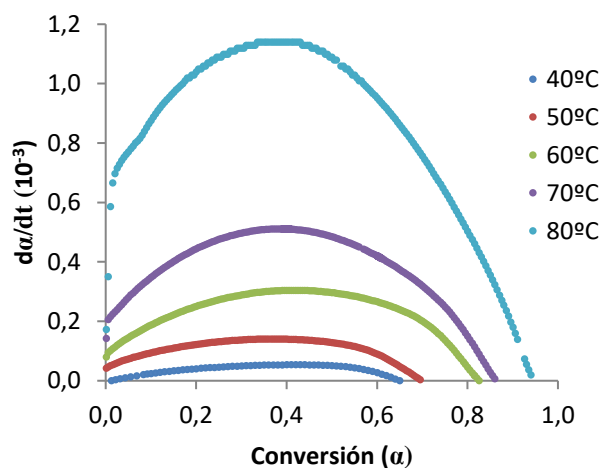


Figura 3.9 Velocidad de conversión frente a conversión (α) a las diferentes temperaturas de los isoterms para sistema BADGE/m-XDA/NanoAu

Con los valores de α y da/dt obtenidos en los análisis calorimétricos isotérmicos a las diferentes temperaturas, se realizaron los ajustes no lineales, en el programa microcal origin para obtener los coeficientes cinéticos, los órdenes individuales y el orden global de reacción con el modelo cinético de Kamal, utilizando la ecuación 3.5, los valores se muestran en la tabla 3.2. Los valores de k_1 y k_2 aumentan con el incremento de temperatura, esta tendencia coincide con lo encontrado por Zhao y colaboradores¹⁸ en un estudio similar.

La sumatoria de los valores m y n a las diferentes temperaturas estudiadas sugieren un valor de 3 para el orden global de reacción, el cual permanece prácticamente constante a las diferentes temperaturas de curado. Para sistemas similares sin nanopartículas Fraga y colaboradores¹³, Fraga⁸ y Núñez y colaboradores²⁷ obtuvieron un orden de reacción global de 2, lo que sugiere que la adición de nanopartículas de oro cambia la ley de velocidad para el sistema epoxi-amino. k_2 presenta valores más altos que k_1 a todas las temperaturas estudiadas y ambas constantes aumentan al aumentar la temperatura de curado, tendencias que coinciden con lo encontrados en otros estudios para sistemas similares sin nanopartículas¹³.

Tabla 3.2 Constantes de velocidad y ordenes de reacción para los mecanismos autocatalítico y de orden n a las diferentes temperaturas de curado

Temperatura (°C)	40	50	60	70	80
k_1 (10^{-4} s^{-1})	0,094	0,50	1,90	3,10	8,90
k_2 (10^{-4} s^{-1})	3,80	9,10	18,7	30,4	63,2
m	1,25	1,20	1,50	1,40	1,53
n	1,72	1,78	1,51	1,59	1,49
$m+n$	2,97	2,98	3,01	2,99	3,02

En la figura 3.10 se representan los valores experimentales de velocidades de conversión frente a la conversión a 40°C, además de los resultados del ajuste utilizando los valores de m , n , k_1 y k_2 de la ecuación de Kamal obtenidos para este sistema a esta temperatura. Se puede observar que, en las etapas iniciales de la reacción de curado, los datos experimentales se ajustan al modelo teórico propuesto, dado que el sistema se encuentra en fase líquida y la reacción es controlada por cinética química. Conforme avanza la reacción la resina se va reticulando y se da un incremento en el peso molecular, en la densidad de entrecruzamiento y en la viscosidad. Esto provoca una disminución drástica en el volumen libre, lo que dificulta el movimiento de los fragmentos reactivos hasta llegar a una conversión crítica (α_c) por lo que se considera que en el intervalo donde no se ajustan los datos experimentales a los teóricos la reacción deja de estar controlada por cinética química y la gobierna la difusión^{1,17,18}. El mismo comportamiento se observa a las demás temperaturas de curado.

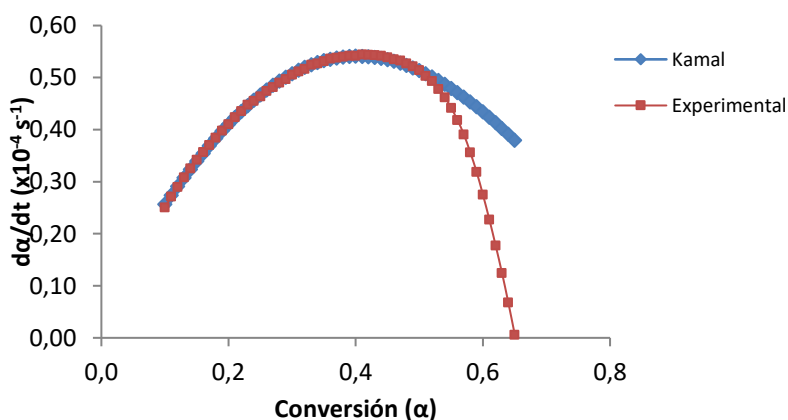


Figura 3.10. Velocidad de Conversión 40 °C sin corrección por difusión

Chern y Poehlein²⁸ propusieron una relación semiempírica, basada en el volumen libre (volumen de sólido o líquido no ocupado por cadenas poliméricas), para considerar el efecto de la difusión, la cual tiene la siguiente expresión:

$$F(\alpha) = \frac{1}{1 + e^{(A_1 \cdot (\alpha - \alpha_c))}} \quad \text{Ecuación 3.11}$$

Donde A_1 es el coeficiente de difusión y α_c la conversión crítica que depende de la temperatura de curado.

Para considerar el control por difusión se introdujo la función de difusión $F(\alpha)$ en la ecuación de Kamal obteniéndose la expresión 3.12

$$\left(\frac{d\alpha}{dt} \right)_{\text{exp}} = \left((k_1 + k_2 \alpha^m)(1 - \alpha)^n \right) \frac{1}{1 + e^{(A_1 (\alpha - \alpha_c))}} \quad \text{Ecuación 3.12}$$

A_1 y α_c fueron determinados mediante un ajuste con el programa Microcal Origin para cada una de las temperaturas de curado isotérmico cuyos valores se muestran en la tabla 3.3. De forma general el parámetro A_1 aumenta al aumentar la temperatura de curado. Se puede decir que los valores que se obtienen están en buena concordancia con otros trabajos consultados para sistemas similares^{17,18,29}. En cuanto a la conversión crítica, α_c , depende de la temperatura de forma muy clara, ya que a medida que las temperaturas de curado aumentan también incrementa α_c . Los valores de la conversión crítica se encuentran siempre por encima del 60% lo que coincide con lo reportado por Fraga⁸ y Núñez y colaboradores²⁹ para este sistema sin nanopartículas de oro.

Tabla 3.3. Valores de α_c y A_1 a diferentes temperaturas de curado usando el modelo de Kamal

Temperatura (°C)	40	50	60	70	80
A_1	47,34	42,24	48,95	59,77	83,00
α_c	0,610	0,649	0,782	0,825	0,926
$Y8R^2$	0,991	0,982	0,984	0,972	0,949

En la figura 3.11 se puede observar la representación de $F(\alpha)$ frente a la conversión (α) a diferentes temperaturas de curado.

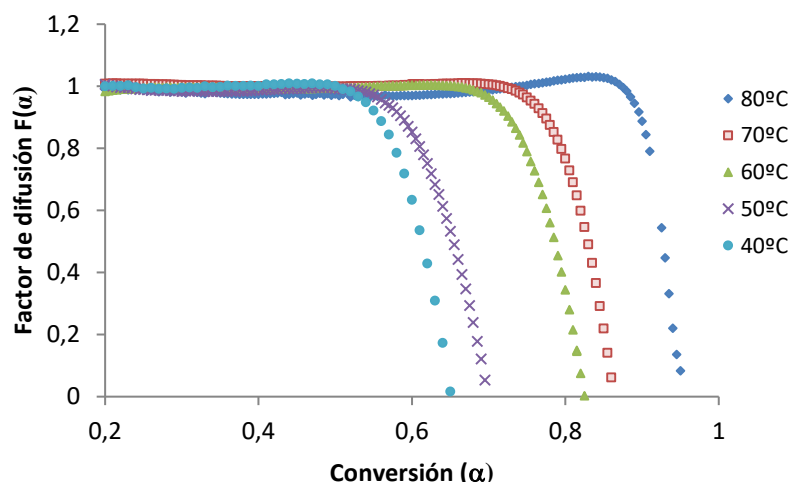


Figura 3.11. Factor de difusión frente a conversión a las diferentes temperaturas de curado para el sistema BADGE/m-XDA/NanoAu

En las etapas iniciales de reacción, donde la cinética es el mecanismo controlante, α es mucho menor que α_c por lo tanto el factor de difusión se mantiene constante y su valor se aproxima a la unidad, ósea que el efecto de difusión en estas etapas es despreciable. Cuando α se aproxima a α_c el efecto de la difusión se hace presente, por efecto de gelificación y vitrificación, lo que ocurre a conversiones superiores al 50%, lo que coincide con indicado por Macosko¹⁴ para los sistemas epoxi. El valor de la difusión se va reduciendo hasta llegar a cero o un valor muy próximo al cero. Cuando alcanza el valor de cero, se puede decir que se ha finalizado la reacción¹. La disminución del valor de la difusión comienza a valores de conversión más altos conforme aumenta la temperatura de curado, ya que la conversión crítica, α_c , también aumenta, en buena concordancia con lo aparecido en la bibliografía para sistemas similares sin nanopartículas^{13,17,30}.

La figura 3.12, corresponde a la representación de la velocidad de reacción con respecto a la conversión a 40°C, donde se comparan los datos experimentales con los datos teóricos aplicando ecuación de Kamal corregida por difusión. Se puede observar que los datos experimentales se ajustan muy bien a los datos de la ecuación corregida en todo el rango de conversiones. El mismo comportamiento se obtuvo a las demás temperaturas estudiadas, (estos gráficos se pueden consultar en anexos). Se puede decir que para todas las temperaturas estudiadas el comportamiento cinético es autocatalítico y de orden n y que al final del proceso de curado es controlado por difusión, lo que coincide con Fraga⁸ y Núñez y colaboradores²⁹ para el sistema sin nanopartículas. También es el comportamiento cinético encontrado por Martínez²² para el sistema con bajas concentraciones de nanopartículas de oro.

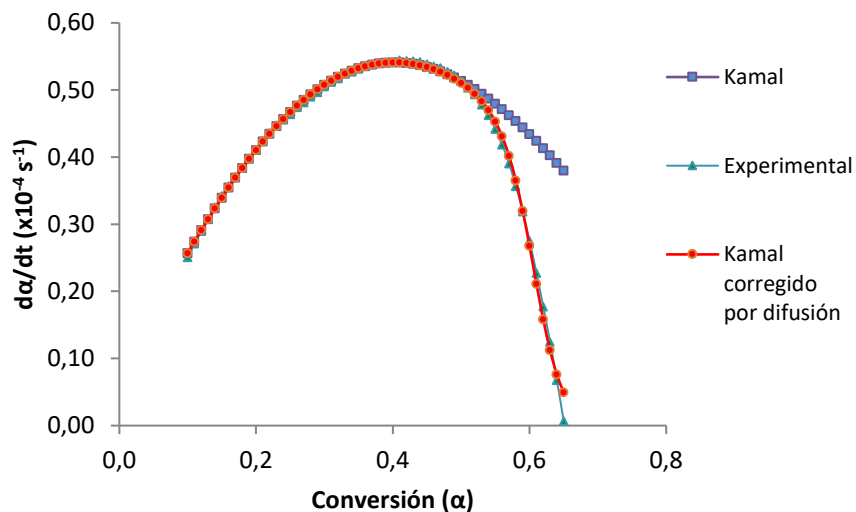


Figura 3.12. Velocidad de reacción frente a la conversión 40 °C, se comparan los datos experimentales con los de la ecuación de Kamal y la ecuación de Kamal corregida por difusión

En las etapas donde la difusión de los reactivos no afecta a la velocidad de la reacción, las constantes de velocidad para los mecanismos autocatalítico (k_1) y el de orden n (k_2) presentan una dependencia tipo Arrhenius con la temperatura. Se tomó el logaritmo neperiano en dicha ecuación y mediante un ajuste por mínimos cuadrados, figura 3.13, se obtuvo para cada uno de los mecanismos las energías de activación y los factores preexponenciales. Los valores de estas energías se muestran en la tabla 3.4

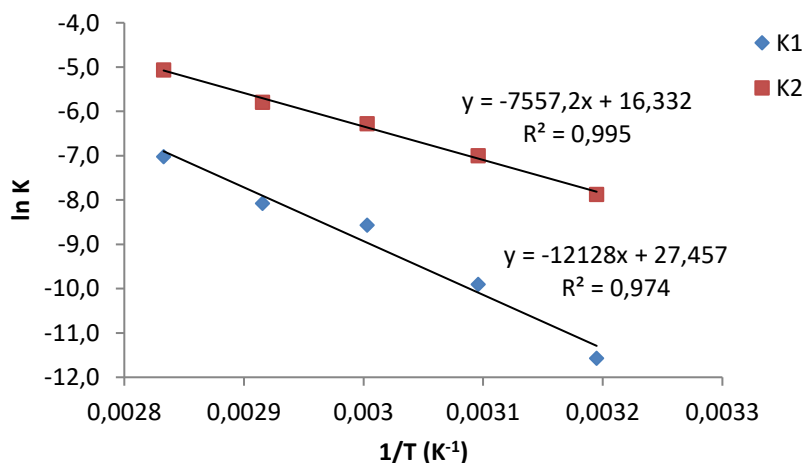


Figura 3.13. Gráfica utilizada para el cálculo de las energías de activación para la reacción autocatalítica y de orden n .

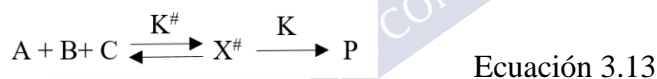
Tabla 3.4. Energías de Activación y factor preexponencial para mecanismo orden n y autocatalítico

	Mecanismo Orden n	Mecanismo Autocatalítico
E (kJ/mol)	100,83	62,83
A(s ⁻¹)	8,40 x 10 ¹¹	1,24 x10 ⁷

El valor de la energía de activación para el mecanismo autocatalítico es menor que el valor obtenido en el mecanismo de orden n, en aproximadamente 38 kJ/mol. Una diferencia significativa comparada a la encontrada por otros investigadores como Fraga⁸, donde los valores de energías de activación para ambos mecanismos son muy similares en el sistema sin nanopartículas de oro. Debido a la introducción de las nanopartículas no se podrá representar el comportamiento del sistema con una única energía de activación, ya que los impedimentos que puedan causar las nanopartículas hacen necesaria una mayor energía para el comienzo de la reticulación en los mecanismos de orden-n.

Estudio Termodinámico

Con la teoría de estados de transición de Eyring³¹ y Evans y Poliani³² se pueden calcular los cambios en las funciones de estado termodinámicas: entalpía(ΔH^\ddagger), entropía (ΔS^\ddagger) y energía libre de Gibbs (ΔG^\ddagger). Esta teoría se basa en la formación de un complejo activado (X^\ddagger) que en algún momento de la reacción se encuentra en equilibrio con los reactivos (Resina (A), Endurecedor (B), y Nanopartícula (C)) y posteriormente forma el producto final. Este proceso se puede representar como en el siguiente esquema:



Donde K^\ddagger es la constante de equilibrio para la formación del complejo activado, cuya expresión es:

$$K^\ddagger = \frac{X^\ddagger}{[A][B][C]}$$

Ecuación 3.14

Las constantes de velocidad (k) para los respectivos mecanismos se relacionan con K^\ddagger mediante la siguiente ecuación:

$$k = \frac{k_B T}{h} K^\ddagger$$

Ecuación 3.15

Donde k_B es la constante de Boltzman, h la constante de Planck.

Se tiene que la ecuación de Van't Hoff es:

$$\Delta G^\ddagger = -RT \ln K^\ddagger$$

Ecuación 3.16

Por lo tanto,

$$K^{\#} = e^{-\frac{\Delta G^{\#}}{RT}} \quad \text{Ecuación 3.17}$$

Sabiendo que $\Delta S^{\#}$, $\Delta H^{\#}$ y $\Delta G^{\#}$ se relacionan mediante la siguiente expresión:

$$\Delta G^{\#} = \Delta H^{\#} - T\Delta S^{\#} \quad \text{Ecuación 3.18}$$

Combinado las ecuaciones 3.17 y 3.18 y reordenando se obtienen las siguientes expresiones:

$$\frac{k}{T} = \frac{k_B}{h} e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}} e^{-\frac{\Delta H^{\#}}{RT}} \quad \text{Ecuación 3.19}$$

$$\ln \frac{k}{T} = \ln \left[\frac{k_B}{h} e^{\frac{\Delta S^{\#}}{R}} \right] - \frac{\Delta H^{\#}}{RT} \quad \text{Ecuación 3.20}$$

La figura 3.14, representa el ajuste lineal del gráfico $\ln(k/T)$ frente a $(1/T)$ de cuya pendiente se determinó $\Delta H^{\#}$ y de la ordenada se obtuvo $\Delta S^{\#}$ para los mecanismos de orden n y autocatalítico³⁰. Estos valores se muestran en la tabla 3.5. $\Delta S^{\#}$ es más negativo para el mecanismo autocatalítico y $\Delta H^{\#}$ es más negativo para el orden n, por lo que la ruta de orden n es dominante en la formación del complejo activado: Estos resultados están de acuerdo con los obtenidos por otros autores para sistemas similares^{8,13,30}.

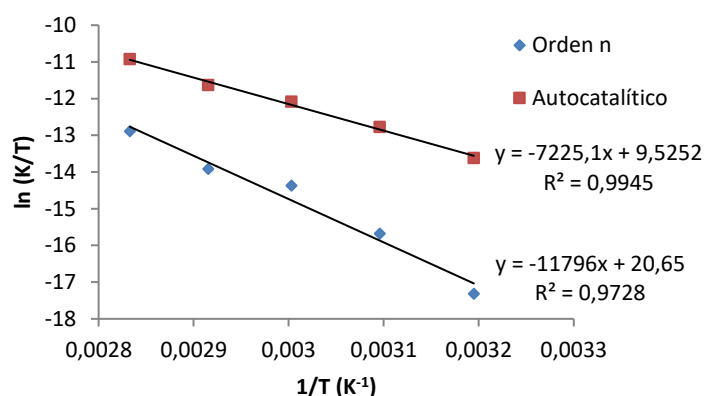


Figura 3.14. Gráfica utilizada para el cálculo de $\Delta H^{\#}$ y $\Delta S^{\#}$ para la reacción autocatalítica y de orden n.

Tabla 3.5. Valores de $\Delta H^{\#}$ y $\Delta S^{\#}$ para los mecanismos de orden n y autocatalítico

Mecanismo	$\Delta H^{\#}$ (kJ/mol)	$\Delta S^{\#}$ (J/mol K)
Orden n	-98,02	-59,86
Autocatalítico	-60,04	-152,28

Con los datos de la tabla 3.5 se calcularon los valores de $\Delta G^{\#}$ para los mecanismos de orden n y autocatalítico a diferentes temperaturas de curado (tabla 3.6). Estos resultados sugieren que ambos mecanismos coexisten en una etapa inicial del proceso de activación a temperaturas por debajo de 120°C: A temperaturas más altas, desde el punto de vista

termodinámico, el mecanismo autocatalítico ($\Delta G > 0$) no ocurre, lo que concuerda con lo reportado por Martínez²² que estudió este sistema con nanopartículas de oro: Sin embargo estudios realizados Fraga⁸ encontraron que el mecanismo autocatalítico era termodinámicamente posible hasta temperaturas de 520°C lo que indica que la incorporación de las nanopartículas de oro provoca que la aparición del mecanismo autocatalítico se limite a un rango más estrecho de temperaturas.

Tabla 3.6. Valores de ΔG^\ddagger correspondientes a los mecanismos de orden n y autocatalítico a diferentes temperaturas de curado

Temperatura(K)	ΔG^\ddagger (kJ/mol)	
	Orden n	Autocatalítico
298,15	-80,16	-14,63
308,15	-79,56	-13,11
318,15	-78,96	-11,59
328,15	-78,36	-10,06
338,15	-77,76	-8,54
348,15	-77,17	-7,02
358,15	-76,57	-5,49
368,15	-75,97	-3,97
378,15	-75,37	-2,45
388,15	-74,77	-0,92
398,15	-74,17	0,60
423,15	-72,67	4,41

3.4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Liu, G.; Zhao, B.; Zhou, X.; Wang, J.; Gao, J.; Qu, X.; Zhang, L. Curing Kinetics of Diglycidyl Ether of Bisphenol a and Diaminodiphenylmethane Using a Mechanistic Model. *Macromol. Theory Simulations* **2006**, *15* (4), 339–346. <https://doi.org/10.1002/mats.200500060>.
- (2) Ferdosian, F.; Ebrahimi, M.; Jannesari, A. Curing Kinetics of Solid Epoxy/DDM/Nanoclay: Isoconversional Models versus Fitting Model. *Thermochim. Acta* **2013**, *568*, 67–73. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2013.06.001>.
- (3) Lelli, G.; Tarenzi, A.; Keni, J. .; Torre, L. Modelling of the Chemo-Rheological Behavior of Thermosetting Polymer Nanocomposites. *Polym. Compos.* **2009**, *30* (1),

- 1–12. <https://doi.org/10.1002/pc>.
- (4) Gomez, S.; Jareño, E.; Solís, L.; Vazquez, L.; Aranda, S. " Modelado Fenomenológico de La Cinética de Vulcanizado de Un Polímero Tema A2a Materiales : Polímeros. In *XXIV CONGRESO INTERNACIONAL ANUAL DE LA SOMIM*; Campeche, México, 2018; pp MM47-MM56.
 - (5) González, F.; Galego, N. Estudio de La Reacción de Curado Del Sistema Éter Diglicidílico Del Bisfenol-A (DGEBA) y La Dietilentriamina (DETA) Por Calorimetría Diferencial de Barrido. *Polímeros* **2000**, *10* (4), 218–223. <https://doi.org/10.1590/S0104-14282000000400009>.
 - (6) Vyasovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Mechani Sm and Kinetcs of Epoxi-Amine Cure Studied by Differential Scanning Calorimetry. *Macromolecules* **1996**, *29*, 1867–1873.
 - (7) Mezzenga, R.; Boogh, L.; Manson, J.; Pettersson, B. Effects of the Branching Architecture on the Reactivity of Epoxy-Amine Groups. *Macromolecules* **2000**, *33*, 4373–4379.
 - (8) Fraga, L. Estudio Cinético, Dinamomecánico y Termogravimétrico Del Sistema Epoxidico BADGE(N=0)/m-XDA Mediante Las Técnicas de Análisis Termico: DSC,DMA y TGA. Construcción de Un Diagrama TTT, Santiago de Compostela, 2001.
 - (9) Sun, L. Thermal Rheological Analysis of Cure Process of Epoxy Prepreg. Tesis Doctoral, Louisiana State University, Mayo 2002.
 - (10) Sourour, S.; Kamal, M. . Thermoset Characterization for Moldability Analysis. *Thermochem. Acta* **1976**, *14*, 41.
 - (11) Ivankovic, M.; Incarnato, L.; Kenny, J. M.; Nicolais, L. Curing Kinetics and Chemorheology of Epoxy/Anhydride System. *J. Appl. Polym. Sci.* **2003**, *90* (11), 3012–3019. <https://doi.org/10.1002/app.12976>.
 - (12) Liu, G.; Zhang, L.; Qu, X.; Li, Y.; Gao, J.; Yang, L. A New Curing Kinetic Model

- and Its Application to BPSE/DDM Epoxy System. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2001**, 65 (3), 837–846. <https://doi.org/10.1023/A:1011984317337>.
- (13) Fraga, F.; Penas, M.; Castro, C.; Rodríguez-Núñez, E.; Martínez-Ageitos, J. M. Cure Kinetics of a Diglycidyl Ether of Bisphenol A Epoxy Network (N= 0) with Isophorone Diamine. *J. Applied Polym. Sci.* **2007**, 106, 4169–4173. <https://doi.org/10.1002/app.26989>.
- (14) Macosko, C. W. Rheological Changes during Crosslinking. *Br. Polym. J.* **1985**, 17 (2), 239–245. <https://doi.org/10.1002/pi.4980170228>.
- (15) Woo, E. .; Seferis, J. . No Title. *J. Applied Polym. Sci.* **1990**, 40, 1237.
- (16) Ghaemy, M.; Riahy, M. KINETICS OF ANHYDRIDE AND POLYAMIDE CURING OF BISPHENOL A-BASED DIGLYCIDYL ETHER USING. *Eur. Polym. J.* **1996**, 32 (96), 1207–1212.
- (17) Núñez, L.; Fraga, F.; Núñez, M.; Castro, A.; Fraga, L. Effects of Diffusion on the Kinetic Study of the System BADGE N=0/m-Xylylenediamine. *J. Applied Polym. Sci.* **1999**, 74, 2997–3005.
- (18) Zhao, H.; Gao, J.; Li, Y.; Shen, S. CURING KINETICS AND THERMAL PROPERTY CHARACTERIZATION OF BISPHENOL-F EPOXY RESIN AND MeTHPA SYSTEM. *J. Therm. Anal.* **2003**, 74, 227–236.
- (19) Suriñach, S.; Baro, M. D.; Bordas, S.; Clavaguera, N.; Clavaguera-Mora, M. T. La Calorimetría Diferencial de Barrido y Su Aplicación a La Ciencia de Materiales. *Bol. Soc. Esp. Ceram. Vidr.* **1992**, 31 (1), 11–17.
- (20) Haines, P. .; Heal, G. .; Laye, P. .; Price, D. .; Warrington, S. .; Wilson, R. . *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2002.
- (21) Venegas, D. Calorimetria Diferencial de Barrido. *Termodinámica* **2017**, No. January, 1–6. <https://doi.org/10.13140/RG.2.2.12849.79204>.

- (22) Martínez Vázquez, A. Nanocomposites Epoxi Con Nanopartículas de Oro, Universidad de Santiago de Compostela, 2009.
- (23) Carrasco, F.; Pagès, P. Thermal Degradation and Stability of Epoxy Nanocomposites: Influence of Montmorillonite Content and Cure Temperature. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, *93* (5), 1000–1007. <https://doi.org/10.1016/j.polymdegradstab.2008.01.018>.
- (24) Fraga, F.; Burgo, S.; Rodríguez Nez, E. Curing Kinetic of the Epoxy System BADGE n = 0/1,2 DCH by Fourier Transform Infrared Spectroscopy (FTIR). *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *82* (13), 3366–3372. <https://doi.org/10.1002/app.2195>.
- (25) Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, *27* (18), 1515–1532. <https://doi.org/10.1002/marc.200600404>.
- (26) Núñez, L.; Núñez, M. R.; Villanueva, M.; Castro, A.; Rial, B. Study of the Epoxy System BADGE (n = 0)/1,2-DCH/CaCO₃ Filler by DMA and DSC. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, *85* (2), 366–370. <https://doi.org/10.1002/app.10610>.
- (27) Núñez, L.; Fraga, F.; Castro, A.; Núñez, M. R.; Villanueva, M. Kinetic and Thermodynamic Studies of an Epoxy System Diglycidyl Ether of Bisphenol A/1, 2 Diamine Cyclohexane/Calcium Carbonate Filler. *J. Applied Polym. Sci.* **2000**, *75*, 291–305.
- (28) Chern, C. .; Poehlein, G. . No Title. *Polym. Eng. Sci.* **1987**, *27*, 788.
- (29) Núñez, L.; Fraga, F.; Núñez, M. R.; Villanueva, M. Effects of Diffusion on the Kinetic Study and TTT Cure Diagram for an Epoxy/Diamine System. *J. Appl. Polym. Sci.* **1998**, *70* (10), 1931–1938. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19981205\)70:10<1931::aid-app7>3.3.co;2-y](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19981205)70:10<1931::aid-app7>3.3.co;2-y).
- (30) Nunez, L.; Fraga, F.; Fraga, L.; Castro, A. Kinetic and Thermodynamic Studies of an Epoxy System Diglycidyl Ether of Bisphenol-A / 1 , 2 Diamine Cyclohexane. *J. Appl. Polym. Sci.* **1997**, *63* (5), 635–641. [https://doi.org/10.1002/\(SICI\)1097-](https://doi.org/10.1002/(SICI)1097-)

4628(20000110)75.

(31) Eyring, H. No Title. *J. Chem Phys* **1935**, 3, 107.

(32) Evans, M.; Polanyi, M. No Title. *Trans Faraday Soc* **1953**, 31, 875.





CAPÍTULO 4. TERMODEGRADACIÓN



CAPÍTULO 4. TERMODEGRADACIÓN

En este apartado, se obtuvo la energía de activación del proceso de descomposición térmica del sistema BADGE/m-XDA/NanoAu, mediante análisis termogravimétrico y utilizando dos métodos isoconversionales: Kissinger y Flynn-Wall-Ozawa en los cuales no se requiere conocer el mecanismo de reacción.

4.1 INTRODUCCIÓN

La degradación térmica de los polímeros se refiere al caso en el que estos materiales sometidos a niveles elevados de temperatura comienzan a sufrir cambios químicos sin la participación simultánea de otro compuesto¹. Cuando se somete un polímero a degradación inducida solamente por energía térmica se busca la rotura de la estructura heterogénea macromolecular para aumentar la cantidad de fragmentos moleculares como productos de descomposición (monómeros)².

En general existen tres tipos de termodegradación: en el primer caso se da la degradación completa con rotura de las cadenas principales, en el segundo tipo ocurre la rotura de fragmentos de cadenas laterales y se da la generación de muchos productos volátiles, así como la formación de un residuo del proceso de carbonización. El tercer tipo se caracteriza por producir pocos volátiles pero muchos residuos de la carbonización, por lo general los materiales reticulados exhiben este último proceso de degradación¹.

El estudio de la reacción de degradación térmica de los polímeros termoestables, es importante ya que en muchas ocasiones determina propiedades como: la temperatura límite bajo la cual el material puede trabajar, el mecanismo de degradación de estado sólido y la vida útil del mismo^{3,4}.

Los datos termogravimétricos no permiten determinar claramente el mecanismo de termodegradación¹, pero han sido ampliamente utilizados para la obtención de parámetros cinéticos de forma global como energía de activación, factor preexponencial y orden de reacción²⁻⁵.

4.1.1 Cinética de termodegradación

Establecer un modelo para la cinética de termodegradación en los materiales poliméricos es complejo ya que en estos procesos por lo general ocurren varias reacciones concurrentes, además se acompañan de procesos físicos como ablandamiento, evaporación entre otros¹.

Algunos métodos isoconversionales permiten determinar la relación entre la energía de activación y el modelo de degradación. El modelo más sencillo es la variación de la degradación de una sustancia con respecto al tiempo (velocidad de degradación (r)) de acuerdo a la siguiente expresión:

$$r = \frac{d\alpha}{dt} = k(T)f(\alpha) \quad \text{Ecuación 4.1}$$

Donde $k(T)$ es la constante de velocidad (tipo Arrhenius), $f(\alpha)$ es una función que depende del mecanismo de degradación térmica de cada material pero independiente de la

temperatura³ y α es el grado de conversión a una temperatura determinada. La ecuación 4.1 se ha utilizado ampliamente para establecer cinética bajo condiciones no isotérmicas ya que en un ensayo se puede determinar simultáneamente la dependencia de la velocidad de reacción con la temperatura y la conversión⁶, además permite la medición de detalles de la reacción en etapas iniciales y a lo largo de todo el rango de pérdida para cada experimento³.

Para una velocidad de calentamiento dinámica, β (°C/min), la ecuación 4.1 toma la forma:

$$r = \frac{d\alpha}{dT} * \frac{dT}{dt} = \frac{d\alpha}{dT} * \beta = A e^{-E/RT} f(\alpha) \text{ Ecuación 4.2}$$

En donde A (min⁻¹) representa el factor pre-exponencial de la ecuación de Arrhenius, E (kJ/mol) la energía de activación del proceso, R la constante de los gases ideales y T la temperatura absoluta.

La expresión 4.2 puede resolverse por medio de métodos integrales o diferenciales utilizando datos termogravimétricos^{1,2}. En estos métodos se asume que el factor pre exponencial A, $f(\alpha)$ y α son independientes de la temperatura y a su vez, A y E son independientes del grado de conversión α ⁷.

En los métodos integrales se resuelve la integral $g(\alpha)$, mediante el despeje de $f(\alpha)$ en la ecuación 4.2 de la siguiente forma:

$$g(\alpha) = \int_0^\alpha \frac{d\alpha}{f(\alpha)} = \frac{A}{\beta} \int_{T_0}^T e^{-E/RT} dT \text{ Ecuación 4.3}$$

Posteriormente se resuelve la expresión 4.3 aplicando integración aproximada. Los métodos integrales que comúnmente han sido utilizados para analizar la cinética de degradación de composites y nanocomposites han sido los de Horowitz-Metzger^{8,9}, Coats-Redfern^{9,10}, Flynn-Wall-Ozawa^{5,11-13}.

En los métodos diferenciales se asume que la forma de la función $f(\alpha)$ en la ecuación 4.2 es $(1-\alpha)^n$, siendo n el orden de reacción. Los métodos diferenciales más utilizados para analizar la cinética de degradación de composites y nanocomposites han sido los de Kissinger^{5,9,14}, Freeman-Carroll¹⁵, Friedman^{13,15}, Kim-Park¹⁵.

4.1.2 Obtención de la Energía de Activación utilizando el Método de Kissinger

El método de Kissinger¹⁶ se ha utilizado en numerosos estudios y diversos sistemas para la determinación de parámetros cinéticos como la energía de activación^{9,14,17,18}. Es un método diferencial muy útil ya que no se necesita conocer el mecanismo de reacción siempre que sea de orden n^{17,19}, para lo cual se utiliza la siguiente ecuación:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_m^2}\right) = \left\{ \ln\left(\frac{AR}{E}\right) + \ln[n(1-\alpha_m)^{n-1}] \right\} - \frac{E}{RT_m} \text{ Ecuación 4.4}$$

Donde β es la velocidad de calentamiento, T_m es la temperatura correspondiente al punto de inflexión de las curvas de termodegradación donde la velocidad de reacción es máxima, A es el factor preexponencial, α_m es la conversión máxima, n es el orden de reacción y E es la energía de activación. Al representar $\ln(\beta/T_m^2)$ frente a $1000/T_m$ se obtiene una línea recta, de cuya pendiente se calcula la energía de activación del proceso.

4.1.3 Obtención de la Energía de Activación utilizando el Método de Flynn-Wall-Ozawa

El método de Ozawa y Flynn- Wall^{19,20} es un método integral isoconversional⁶. La ecuación 4.3 fue integrada usando la aproximación de Doyle²¹ y al aplicar los logaritmos y reordenar se obtuvo la ecuación:

$$\log(\beta) = \log\left[\frac{AE}{g(\alpha)R}\right] - 2,315 - \left(\frac{0,457E\alpha}{RT}\right) \quad \text{Ecuación 4.5}$$

Se determinan las temperaturas correspondientes a valores fijados de conversión (α) para experimentos a diferentes velocidades de calentamiento (β). Al representar $\ln B$ frente a $1000/T$ se puede determinar, de la pendiente del gráfico, la energía de activación para la reacción de degradación térmica del material. Esta estimación no requiere conocer el mecanismo de reacción¹³.

Para obtener los datos de termodegradación una de las técnicas más utilizadas es el análisis termogravimétrico (TGA por sus siglas en inglés) debido a su simplicidad y la gran cantidad de información que proporciona el termograma².

4.2 EQUIPO DE ANÁLISIS TERMOGRAVIMÉTRICO

El analizador termogravimétrico, es un equipo que permite medir la cantidad y tasa de cambio de masa (perdida o ganancia) de un material en función del tiempo a una temperatura determinada (modo isotérmico) o bien en función de la temperatura a una velocidad de calentamiento establecida (modo dinámico), además permite controlar el ambiente específico en el que se lleva a cabo la reacción, oxidativo o inerte.

Esta técnica se puede utilizar en el estudio de las reacciones primarias en la descomposición de materiales sólidos y líquidos. Con la termogravimetría se analizan procesos de desorción, adsorción y reacciones de descomposición, deshidratación entre otros. El porcentaje de cambio de peso se puede relacionar con la estructura química del material, procesamiento y uso final²². Pero no se pueden identificar los cambios térmicos que no están asociados con variaciones de masa como la cristalización, fusión o la transición vítrea²³.

Los experimentos pueden realizarse desde temperatura ambiente hasta 1000°C ó más. El termograma es el gráfico generado donde los eventos de pérdida de masa se muestran como escalones en la curva a las temperaturas o tiempos específicos (figura 4.1a) o bien puede representarse como la derivada de la curva experimental dm/dT lo que representa la velocidad de pérdida de masa con la temperatura o el tiempo (figura 4.1b).

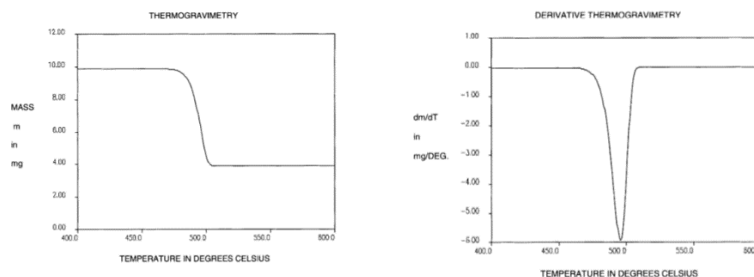


Figura 4.1 (a) Termograma experimental (b) Derivada del termograma experimental Fuente: Haines,2002²

El analizador termogravimétrico utilizado en esta investigación corresponde al modelo TGA Q500 de la marca TA Instruments (figura 4.2), el cual posee seis componentes principales:

- La balanza, que proporciona una medición precisa del peso de la muestra
- La plataforma de muestra, que carga y descarga la muestra hacia y desde la balanza.
- El horno, que controla la atmósfera y la temperatura de la muestra.
- El gabinete, donde se encuentran los sistemas electrónicos y mecánicos.
- El intercambiador de calor, que disipa el calor del horno.
- Dos controladores de flujo másico, que controlan el gas de purga a la balanza y al horno.



Figura 4.2. Analizador termogravimétrico TGA Q500

Características generales del equipo: Rango temperatura desde temperatura ambiente hasta 1000°C. La balanza puede manejar muestras de hasta 1 g de masa, aunque una masa de operación estándar es de 5 a 10 mg para evitar que las muestras se caigan de la bandeja. La velocidad de calentamiento va desde 0,1-50°C/min. Tiene un muestreador automatizado, y puede trabajar con cápsulas de aluminio, platino o alúmina. Utiliza como gas de arrastre helio, nitrógeno, oxígeno, aire o argón con un flujo de hasta 200 mL/min²².

4.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El material nanocompuesto fue preparado de acuerdo al procedimiento detallado en el apartado 2.3, se cortaron muestras con masas entre 7-8 mg, y se realizaron los análisis termogravimétricos, en modo dinámico en el intervalo de temperaturas de 25 a 900°C a velocidades de calentamiento de 5, 10, 15, 20, 25, 30°C/min. Se utilizó nitrógeno como gas de purga. El equipo en el que se realizaron las medidas fue en un Analizador Termogravimétrico TA Q500.

La figura 4.3 muestra la pérdida de masa en función de la temperatura a las diferentes velocidades de calentamiento para el material nanocompuesto. Las curvas de pérdida de masa son del tipo C²⁴ donde se tiene un solo evento de descomposición con temperaturas iniciales y finales bien definidas. Este comportamiento es característico para la descomposición térmica en ambiente de N₂ de materiales epóxicos reportados en la literatura^{3,11}. El evento de descomposición abarca un intervalo amplio de temperaturas, lo que es normal para reacciones en estado sólido. Estas reacciones son lentas en comparación con reacciones de gases o disoluciones líquidas, ya que el movimiento molecular y la colisión normalmente no gobiernan las mismas². La velocidad de reacción está controlada por la velocidad de transferencia de calor hacia o desde la interfaz de reacción.

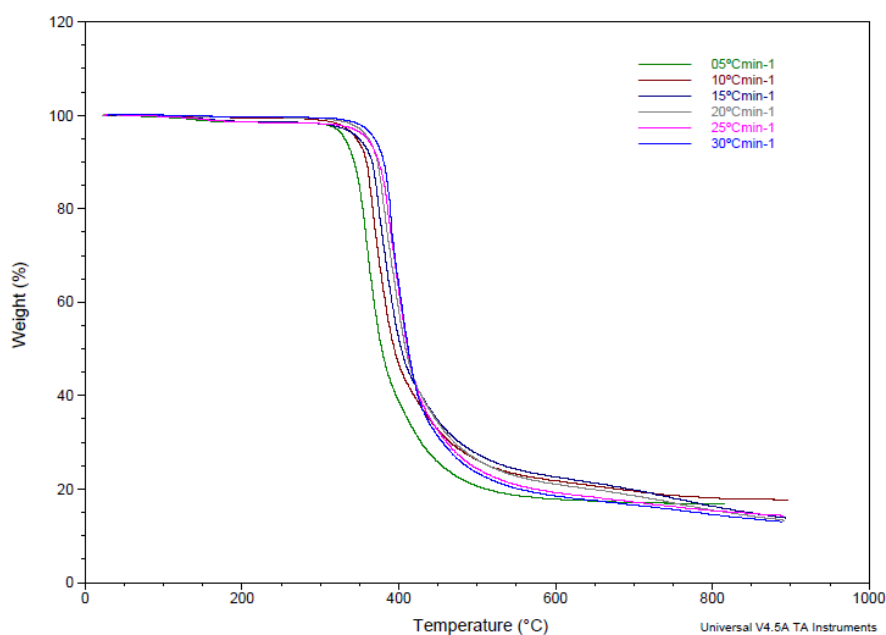


Figura 4.3. Termogramas de material nanocompuesto con 0,94mM de nanoAu.

Para todas las velocidades de calentamiento, el material comienza a degradarse entre 340°C y 376°C lo cual, debido a la densidad de entrecruzamiento, es un comportamiento esperado para este tipo de materiales termoestables^{3,11,18}. Sin embargo son temperaturas más bajas a las reportadas por Fraga et al.¹⁷ para este mismo sistema sin Nanopartículas de oro. Además existe un desplazamiento del evento de pérdida de masa como consecuencia del aumento en la velocidad de calentamiento, lo cual coincide con lo reportado en otros estudios de materiales similares^{4,17}.

Para cada termograma obtenido a las diferentes velocidades de calentamiento (β) se determinó el valor de T_m , la cual corresponde a la temperatura del punto de inflexión en la curva de pérdida de masa o igualmente se puede ver como el mínimo en la curva derivada (figura 4.4). Las temperaturas iniciales de descomposición (T_i) fueron determinadas cuando el material alcanza el 5% de pérdida de masa, debido a que como explica Haines², este cálculo es más adecuado para muestras donde la reacción empieza lentamente y se acelera en un punto posterior a su inicio. El residuo del proceso de descomposición se determinó a 850°C, los valores se resumen en la tabla 4.1.

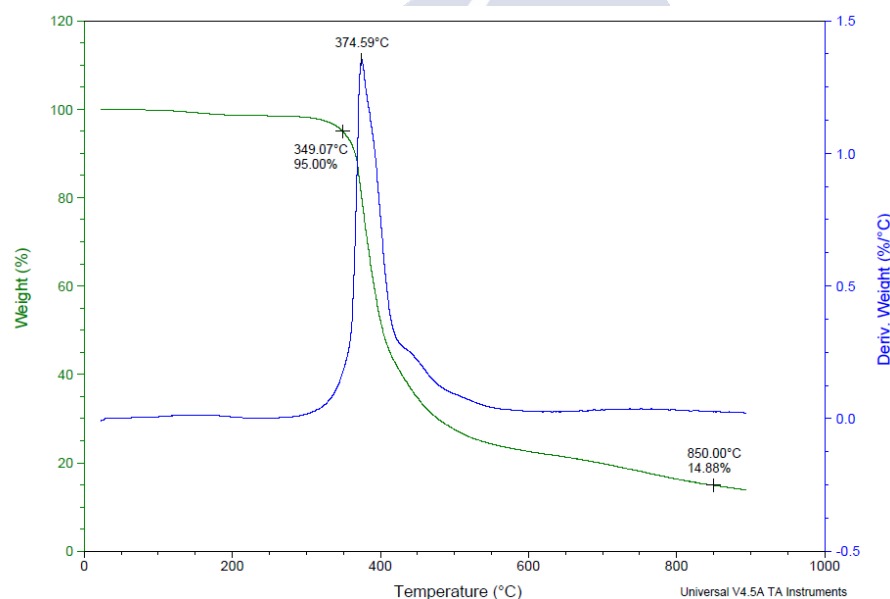


Figura 4.4. Termograma de material nanocompuesto con 0,94mM de nanoAu a una velocidad de calentamiento de 15°C/min.

A 850°C la cantidad de residuos que deja el material es superior al 10%, el cual es un valor considerable si se compara con lo que normalmente se estipula como degradación completa que corresponde al 5% de residuo⁴. Además el material resultante es de color negro por lo que se presume que es residuo de carbonización. Se ha comprobado que la termodegradación de este material reticulado es del tercer tipo que describe Pielichowski y Njuguna¹. En la tabla 4.1 también se observa que el contenido de residuo disminuye al aumentar la velocidad de calentamiento, lo que coincide con el comportamiento reportado en otros estudios para nanocomposites de resina epoxica (BADGE)²⁵. Los valores de T_m indican las temperaturas donde las velocidades de descomposición son más rápidas². Se

puede observar que en la tabla 4.1, estas van aumentando conforme aumenta la velocidad de calentamiento.

Tabla 4.1 Temperaturas de degradación térmicas características a las diferentes velocidades de calentamiento en análisis termogravimétrico del material nanocompuesto con 0,94mM de nanoAu

Velocidad de calentamiento (β) °C/min	T_i °C (5% descomposición)	T_m °C	% Residuo a 850 °C
5	329,00	357,85	18,16
10	346,17	365,98	17,86
15	349,07	374,59	14,88
20	361,34	380,93	14,25
25	359,46	389,06	14,76
30	364,39	389,35	11,97

Se utilizaron dos métodos para determinar la energía de activación de la reacción de termodegradación. En el método de Kissinger la energía de activación tiene un valor de 168,71 kJ/mol, que fue calculada a partir de la pendiente de la recta en la figura 4.5. La energía de activación es inferior a lo reportado por Fraga y Rodríguez³ para el sistema BADGE/m-XDA. La adición de nanopartículas de oro a este sistema epoxídico provoca una disminución en la estabilidad térmica del material al disminuir la cantidad de energía necesaria para que comience a descomponerse, lo que se corrobora con la disminución en la temperatura de inicio de la degradación (T_i). Este comportamiento está en contraposición con lo que aparece en la bibliografía para la adición de otros tipos de nanorefuerzo^{4,25}, donde se incrementa la energía de activación de la reacción de termodegradación en el nanocomposite.

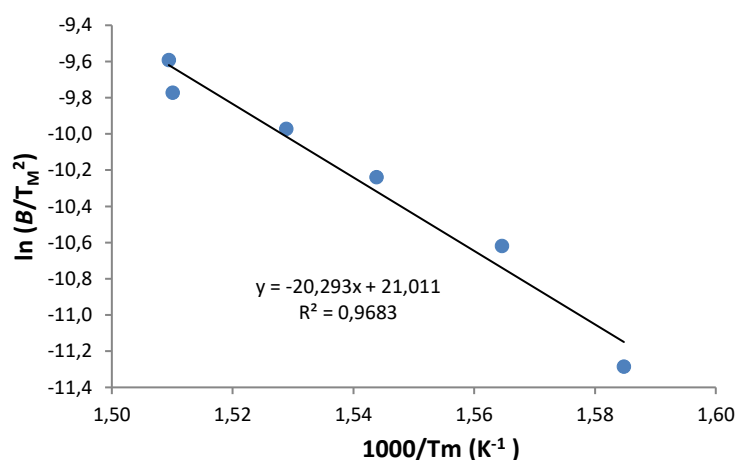


Figura 4.5. Determinación de energía de activación por el método de Kissinger

En una segunda parte del estudio de termodegradación se aplicó el método de Flynn-Wall- Ozawa, donde se representó $\log \beta$ frente a $1000/T$ para diferentes conversiones de la reacción de termodegradación, (figura 4.6). A partir de la pendiente de cada línea recta se obtuvo la energía de activación, cuyos valores se muestran en la tabla 4.2.

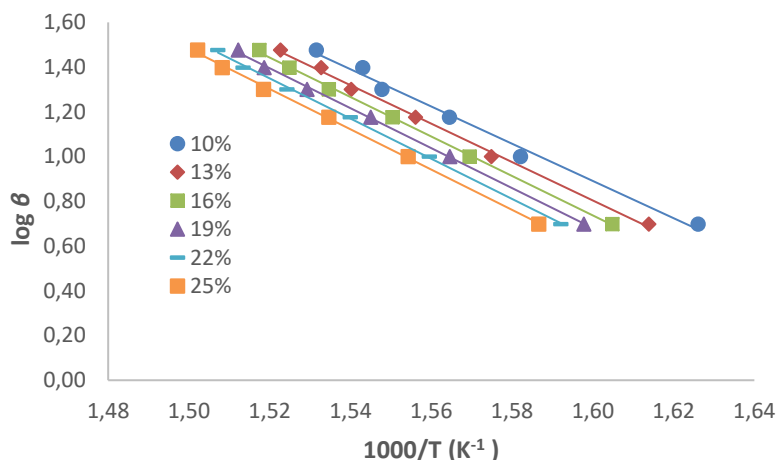


Figura 4.6. Determinación de energía de activación por el método de Flynn-Wall- Ozawa para rango de conversión entre 10-25%

Las conversiones utilizadas (10-25%) son debido a la aproximación de Doyle. En la figura 4.6 se observa que las líneas obtenidas a las diferentes conversiones son casi paralelas lo que indica que este método sí es aplicable a nuestro sistema en todo el rango de conversiones seleccionado^{3,19}, y sugiere un mecanismo de reacción simple¹⁷. La energía de activación se calculó como la media de los valores obtenidos para las diferentes conversiones que se muestran en la tabla 4.2, y su valor medio es de 159,32 kJ/mol. Este dato es cercano al valor obtenido aplicando el método de Kissinger (168,71 kJ/mol), y se puede observar que a 25% de conversión el valor es aún más próximo. La energía de activación aumenta al aumentar α . Esta tendencia fue observada en otros estudios de sistemas similares^{3,17,25}.

Tabla 4.2 Energías de activación en el rango de 10-25% de conversión obtenidas mediante el método de Flynn-Wall- Ozawa

α (%)	E_a (kJ/mol)	R^2
10	151,41	0,9897
13	156,22	0,9970
16	160,49	0,9992
19	160,63	0,9990
22	163,39	0,9989
25	163,80	0,9985

De acuerdo a Vyazoykin²⁶, en el método de Flynn-Wall-Ozawa, la ecuación que se utiliza debe asumir que la energía de activación es constante, lo cual introduce un error sistemático en el caso de que E varíe con la conversión. Sin embargo, Ozawa²⁷ indicó que este método es más preciso y sencillo que el método de Kissinger. Ambos métodos tienen como ventaja que no se requieren conocer el mecanismo de la reacción^{19,20}.

4.4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Pielichowski, K.; Njuguna, J. *Thermal Degradation of Polymeric Materials*, 1st ed.; Rapra Technology Limited: United Kingdom, 2008.
- (2) Haines, P. .; Heal, G. .; Laye, P. .; Price, D. .; Warrington, S. .; Wilson, R. . *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2002.
- (3) Fraga, F.; Rodríguez Núñez, E. Activation Energies for the Epoxy System BADGE n = 0/m-XDA Obtained Using Data from Thermogravimetric Analysis. *J. Appl. Polym. Sci.* **2001**, *80* (5), 776–782.
- (4) Zabihi, O.; Ghasemlou, S. Nano-CuO/Epoxy Composites: Thermal Characterization and Thermo-Oxidative Degradation. *Int. J. Polym. Anal. Charact.* **2012**, *17* (2), 108–121.
- (5) Sun, L. Thermal Rheological Analysis of Cure Process of Epoxy Prepreg. Tesis Doctoral, Louisiana State University, Mayo 2002.
- (6) Viazovkin, S.; Koga, N.; Schick, C. *The Handbook of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2nd ed.; 2018.
- (7) Rodriguez, S. Estimación Del Potencial Del Caucho de Llantas Para La Producción de Gases Combustibles Mediante Gasificación Usando Oxígeno , Vapor de Agua y Mezcla de Oxígeno Con Vapor de Agua Como Agente Oxidante, Tesis de Grado, Universidad de Los Andes. p 8.
- (8) Guo, B.; Jia, D.; Cai, C. Effects of Organo-Montmorillonite Dispersion on Thermal Stability of Epoxy Resin Nanocomposites. *Eur. Polym. J.* **2004**, *40* (8), 1743–1748.
- (9) Chatterjee, A.; Islam, M. S. Fabrication and Characterization of TiO₂-Epoxy Nanocomposite. *Mater. Sci. Eng. A* **2008**, *487* (1–2), 574–585.
- (10) Núñez, L.; Núñez, M. R.; Fraga, F.; Taboada, J.; Villanueva, M. The Influence of Lixiviates on the Thermal Degradation of Diglycidyl Ether of Bisphenol A N=0/1,2-Diaminecyclohexane Studied by Dynamic Mechanical Analysis and Thermogravimetry-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72* (3), 443–453. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-)
- (11) Núñez, L.; Fraga, F.; Núñez, M. R.; Villanueva, M. Thermogravimetric Study of the Decomposition Process of the System BADGE (N=0)/1,2 DCH. *Polymer (Guildf)*. **2000**, *41* (12), 4635–4641.
- (12) Soriano, D.; Mazo, A.; Rubio, J.; Rubio, F.; Oteo, J. L. Cerámica y Vidrio TEOS / Resol y γ -APS / Resol. *Boletín la Soc. Española Cerámica y Vidr.* **2006**, *45* (6), 379–388.
- (13) Chrissafis, K.; Paraskevopoulos, K. M.; Stavrev, S. Y.; Docoslis, A.; Vassiliou, A.; Bikiaris, D. N. Characterization and Thermal Degradation Mechanism of Isotactic

- Polypropylene/Carbon Black Nanocomposites. *Thermochim. Acta* **2007**, 465 (1–2), 6–17.
- (14) Wellen, R. M. R.; Canedo, E. L. On the Kissinger Equation and the Estimate of Activation Energies for Non-Isothermal Cold Crystallization of PET. *Polym. Test.* **2014**, 40, 33–38.
 - (15) Paik, P.; Kar, K. K. Kinetics of Thermal Degradation and Estimation of Lifetime for Polypropylene Particles: Effects of Particle Size. *Polym. Degrad. Stab.* **2008**, 93 (1), 24–35.
 - (16) Kissinger, H. . Reaction Kinetics in Thermal Analysis. *Anal. Chem.* **1957**, 29, 1702.
 - (17) Fraga, L. Estudio Cinético, Dinamomecánico y Termogravimétrico Del Sistema Epoxidico BADGE(N=0)/m-XDA Mediante Las Técnicas de Análisis Termico: DSC,DMA y TGA. Construcción de Un Diagrama TTT, Santiago de Compostela, 2001.
 - (18) Núñez-Regueira, L.; Villanueva, M.; Fraga-Rivas, I. Activation Energies for the Thermodegradation Process of an Epoxy-Diamine System : Influence of the Curing Cycle Selection. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2006**, 83 (3), 727–733.
 - (19) Flynn, J. .; Wall, L. . No Title. *J. Applied Polym. Sci. Part B* **1966**, 4, 323–328.
 - (20) Ozawa, T. No Title. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, 38, 1881–1886.
 - (21) Doyle, C. . Series Approximations to the Equation of Thermogravimetric Data. *Nature* **1965**, 207, 290–291.
 - (22) TA instruments. TGA Q Series Getting Started Guide. *Can. Entomol.* **2006**, 9 (June), 72.
 - (23) Rodríguez, E.; Villegas, E. Caracterización de Polímeros Aplicando El Método Termogravimétrico. *Métodos y Mater.* **2012**, 2, 25–32.
 - (24) Hatakeyama, T.; Quinn, F. X. *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*; J. Wiley & Sons: London, 1994.
 - (25) Zabihi, O.; Omrani, A.; Rostami, A. A. Thermo-Oxidative Degradation Kinetics and Mechanism of the System Epoxy Nanocomposite Reinforced with Nano-Al₂O₃. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2012**, 108 (3), 1251–1260.
 - (26) Vyazovkin, S.; Sbirrazzuoli, N. Isoconversional Kinetic Analysis of Thermally Stimulated Processes in Polymers. *Macromol. Rapid Commun.* **2006**, 27 (18), 1515–1532.
 - (27) Ozawa, T. Estimation of Activation Energy by Isoconversion Methods. *Thermochim. Acta* **1992**, 203 (C), 159–165.

CAPITULO 5. PROPIEDADES MECÁNICAS





CAPÍTULO 5. PROPIEDADES MECANICAS

Se determinó la influencia de las nanopartículas de oro en las propiedades mecánicas del sistema BADGE/m-XDA mediante ensayo de compresión y flexión en tres puntos y se estudió la superficie de fractura del material mediante microscopía electrónica de barrido.

5.1 INTRODUCCIÓN

Las propiedades mecánicas son propiedades físicas que describen el comportamiento de un material sólido al ser sometido a esfuerzos mecánicos como tracción, compresión y corte. Existen distintas propiedades mecánicas, tales como: módulo de elasticidad, tenacidad, dureza, plasticidad, ductilidad, maleabilidad, entre otras¹. El estudio de las propiedades mecánicas es importante en el diseño, ya que el funcionamiento y desempeño de los productos dependen de su capacidad para resistir deformaciones bajo los esfuerzos que enfrentan en el servicio.

Los ensayos de esfuerzo-deformación son una guía aproximada de cómo se comportará mecánicamente el material y proporcionan información sobre la rigidez, la resistencia y la tenacidad de los materiales incluyendo los polímeros². Dicha información se recoge en las curvas de esfuerzo-deformación³, cuya forma típica para un polímero se muestra en la figura 5.1. En el eje de ordenadas se representa el esfuerzo, es decir, la fuerza aplicada por unidad de superficie (F/S) en Pascales y en el de abscisas la deformación unitaria de la probeta ($\Delta l/l$), donde Δl es la longitud de la probeta deformada en mm y l la longitud inicial de la probeta también en mm. En las curvas esfuerzo-deformación se pueden visualizar diferentes zonas que son: el límite proporcional (L_p), el límite de elasticidad (L_e), región elástica y región plástica.

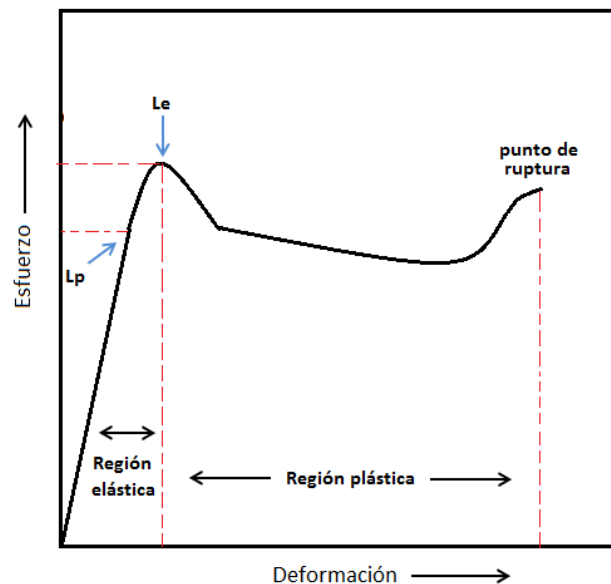


Figura 5.1. Curva típica de esfuerzo-deformación

La primera parte de la curva, es una línea recta desde el inicio hasta un punto llamado límite proporcional, es decir, la deformación es proporcional al esfuerzo ejercido sobre el material, es la zona donde es válida la ley de Hooke². La relación entre el esfuerzo (F/S) y la deformación unitaria ($\Delta l/l$), es una constante característica del material que se denomina módulo de Young, o de elasticidad (E), que se expresa mediante la siguiente ecuación:

$$E = \frac{(F/S)}{(\Delta l/l)} \quad \text{Ecuación 5.1}$$

El módulo de Young puede ser obtenido al someter el material a una carga en un ensayo de tensión, flexión, compresión ó torsión⁴. Valores elevados de módulo de Young indican que el material es rígido, resistente al alargamiento y estirado³.

El límite elástico, también denominado límite de elasticidad, es la tensión máxima que un material elástico puede soportar sin sufrir deformaciones permanentes. La región comprendida desde el origen hasta el límite elástico se denomina región elástica. Si se aplican sobre el material fuerzas superiores a su límite de elasticidad, este no recupera su forma original cuando dejan de aplicarse fuerzas sobre él, obteniéndose una deformación permanente (deformación plástica). La zona comprendida entre el límite de elasticidad y el punto de fractura se conoce como región plástica⁵.

5.1.1 Ensayo de compresión

En un ensayo de compresión se aplica una carga que aplasta un espécimen cilíndrico entre dos platinas¹. Al comprimirse la probeta reduce su altura y aumenta su área transversal, figura 5.2 a.

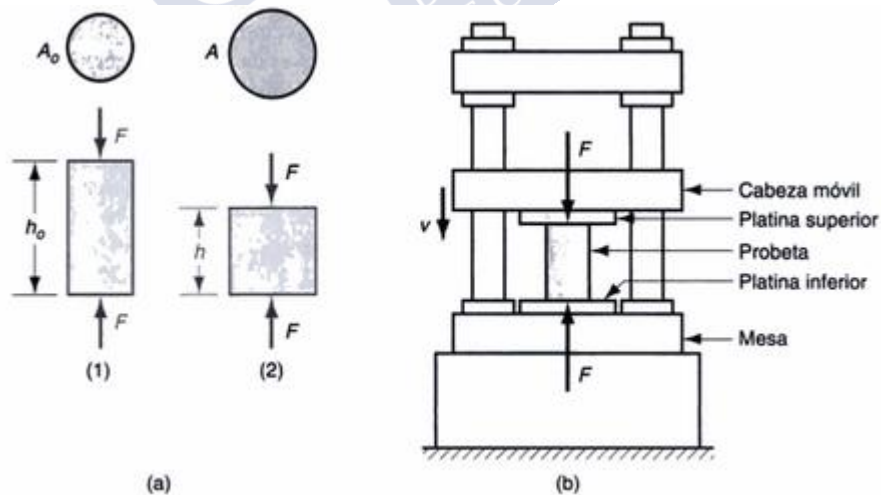


Figura 5.2. a) Fuerza aplicada a un espécimen de prueba en (1) y deformación resultante en (2) b) esquema del equipo de ensayo. Fuente: Groover 1997¹ (149)

Para este tipo de ensayo, el esfuerzo (σ) se define como:

$$\sigma = F/A_o \quad \text{ecuación 5.1}$$

Donde F es la fuerza aplicada y A_o el área inicial de espécimen

La deformación(ε) es:

$$\varepsilon = (h-h_o)/h_o \quad \text{ecuación 5.2}$$

Donde h es la altura de la probeta en un momento particular del ensayo y h_o es la altura original de la probeta.

Al representar el esfuerzo frente a la deformación se obtiene un gráfico como el de la figura 5.3

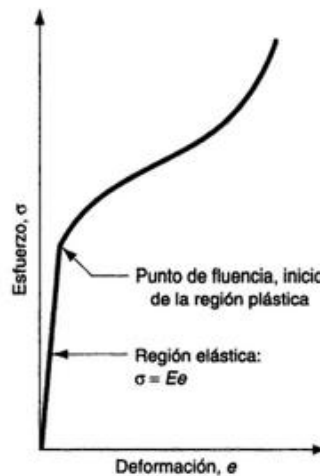


Figura 5.3. Curva típica esfuerzo-deformación para el ensayo de compresión. Fuente: *Groover 1997*¹

5.1.2 Ensayo de flexión

En el ensayo de flexión en tres puntos la muestra se coloca entre dos soportes a una distancia específica y se aplica una carga en el centro de la probeta, figura 5.4.a. La mitad externa de la sección doblada se somete a esfuerzo de tensión (y deformación), representado en la figura 5.4.b y en la mitad interna está sometida a esfuerzos de compresión (y deformación)

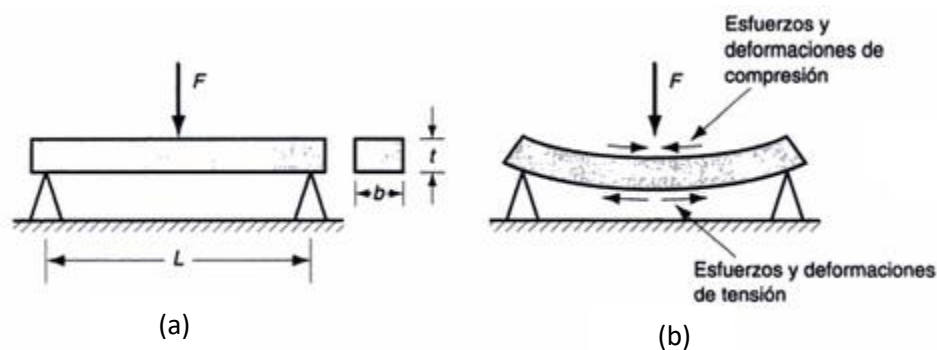


Figura 5.4. Flexión de una probeta rectangular de material a) Carga inicial b) Espécimen cargado y deformado Fuente: Groover 1997¹

En materiales frágiles (cerámicos y metales a bajas temperaturas) los materiales se deforman elásticamente hasta un punto inmediatamente anterior a la ruptura. La fractura se da generalmente porque se excede el límite de resistencia a la tensión de las fibras externas de la probeta. En el caso de materiales poliméricos con cierto grado de flexibilidad, es más probable que el espécimen se deforme antes de fracturarse por lo que no se calcula la resistencia a la fractura sino el valor de esfuerzo a una cierta deformación, generalmente 5%, o la deformación a una carga específica⁶.

Las matrices epóxicas altamente reticuladas frecuentemente se comportan como materiales muy frágiles porque la deformación plástica está restringida, las concentraciones de estrés local pueden iniciar grietas que conducen a fallas espontánea, es decir, que tienen baja resistencia a la propagación de fracturas especialmente a altas tasas de deformación^{7,8}. Esto limita su aplicación en productos que requieran alto impacto y resistencia a la fractura. Por este motivo, varios estudios se han orientado a subsanar esta deficiencia mediante la introducción de una fase intermedia para mejorar la resistencia a la fisuración, sin sacrificar de manera significativa otras características importantes, como la temperatura de transición vítrea, la rigidez y otras propiedades mecánicas que son deseables y necesarias en muchas aplicaciones⁷⁻¹⁰.

En el diseño de materiales nanocompuestos es necesario el estudio de las propiedades mecánicas dado que factores como la dispersión del refuerzo en la matriz, interacción resina-refuerzo, tamaño y forma de las nanopartículas así como la cantidad de nanopartículas adicionadas tienen una notable influencia en el comportamiento mecánico del nanocomposite y por ende en su aplicación final⁸.

5.2 DESCRIPCIÓN DE LOS EQUIPOS

5.2.1 Prensa para ensayos reológicos

El equipo utilizado para análisis mecánicos es una prensa para ensayos reológicos. Este tipo de aparato está diseñado para la realización de diferentes tipos de ensayos como: tensión, corte, compresión, flexión, perforación, desgarre, aplastamiento, en diversos materiales como son el metal, polímeros, tejidos, gomas, adhesivos, productos alimenticios, entre otros.

Para las pruebas de compresión se utilizó un equipo de casa Metrotec Hounsfield modelo H-10 KM de la serie T02000 (Figura 5.5). El rango de velocidades a las que opera esta máquina es de 500 mm/min como máximo hasta 0,5 mm/min como mínimo. Mediante una PC con software específico el equipo recoge información sobre la resistencia que ofrecen los materiales en unidades de fuerza.



Figura 5.5. Prensa para ensayos reológicos Hounsfield METROTEC. Modelo H-10 KM.

En los ensayos de compresión se colocan cada una de las muestras (pequeños cilindros) en la prensa, debajo de la mordaza, asegurándose que esté paralela con la línea central de esta. A continuación, se hace bajar el cabezal de la máquina de forma manual hasta que la mordaza esté tocando la muestra. Posteriormente el cabezal comprime la muestra a una determinada velocidad y fuerza hasta su ruptura.

Para los ensayos de flexión se utilizó un equipo marca INSTRON serie 3365, figura 5.6, el cual es un equipo ideal para ensayos mecánicos por debajo de 5 kN(1,125 lbf), permite realizar diferentes ensayos como tensión, flexión, compresión, torsión entre otros. El equipo cuenta con una velocidad máxima de ensayo de 1000 mm/min (40 in/min) y un espacio vertical para pruebas de 1193 mm (47 in).



Figura 5.6. Máquina universal de pruebas mecánicas INSTRON 3365.

En la prueba de flexión en tres puntos la muestra en forma rectangular se coloca libre sobre los soportes y posteriormente se le aplica una carga en el centro de la probeta, el ensayo se realiza hasta ruptura de la muestra o hasta un determinado porcentaje de deformación según el tipo de muestra⁶. Los datos de esfuerzo y deformación son obtenidos mediante el software del equipo.

5.2.2 Microscopio electrónico de barrido

El Microscopio electrónico de barrido o SEM (Scanning Electron Microscope), utiliza un haz de electrones en lugar de un haz de luz para formar una imagen. Tiene una gran profundidad de campo, la cual permite que se enfoque a la vez una gran parte de la muestra. También produce imágenes de alta resolución, que significa que características espacialmente cercanas en la muestra pueden ser examinadas a una alta magnificación.

En el microscopio electrónico de barrido la muestra generalmente es recubierta con una capa de carbón o una capa delgada de un metal como el oro para darle propiedades conductoras a la muestra. Posteriormente es barrida con los electrones acelerados que viajan a través del cañón. Un detector mide la cantidad de electrones enviados que arroja la intensidad de la zona de muestra, siendo capaz de mostrar figuras en tres dimensiones, proyectados en una imagen de TV o una imagen digital. Su resolución está entre 4 y 20 nm, dependiendo del microscopio.

Preparación de la muestra

Las muestras se adhieren a unos portamuestras para scanning, cilindros de aluminio de 1 cm de diámetro, utilizando una cinta de doble cara; posteriormente se metalizan con una aleación de oro/paladio en el equipo SCD 005 sputter coater de la casa BAL-TEC, con el objetivo de hacerlas conductoras y con una alta producción de electrones secundarios.. El metalizado de aproximadamente 22 nm se lleva a cabo a 80 mA durante un minuto.

La muestra metalizada se introduce en el equipo, la imagen de la superficie se muestra en una pantalla de visualización y se regula la magnificación requerida. Se toman las fotografías correspondientes.

Para utilizar un microscopio electrónico de transmisión debe cortarse la muestra en capas ultrafinas para así poder obtener la imagen de los electrones que atraviesan la muestra.

Preparación de las rejillas:

Las muestras para ser observadas al microscopio electrónico deben de colocarse encima del soporte denominado rejilla. La rejilla es de un diámetro de 2-3 mm que se coloca en el soporte de muestras del microscopio para ser observado. Normalmente, las rejillas son de cobre, pero también existen de berilio, oro y ciertos polímeros. Estas se suelen recubrir con un polímero denominado formvar (polivinil formal) sobre el cual se depositarán las partículas que deseamos examinar.

Este instrumento permite la observación y caracterización superficial de materiales entregando información morfológica de zonas microscópicas del material analizado. Además de la información obtenida del procesamiento y análisis de las imágenes.

El equipo utilizado es el Microscopio Electrónico de Barrido Leica 440, el cual trabaja con un voltaje variable entre 0,3 y 30 Kv; magnificación comprendida entre 15x hasta 290000x y resolución de 4,5 nm, dispone también de detector de electrones secundarios. Los ensayos se realizaron a un voltaje de 20 Kv.

5.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

5.3.1 Propiedades de compresión

Los nanocomposites fueron preparadas de acuerdo al procedimiento detallado en el apartado 2.3, utilizando un molde de acero de geometría cilíndrica previamente encerado para evitar que la mezcla se adhiriera a las paredes del mismo y así facilitar la extracción del material una vez transcurrido el tiempo de curado. Posteriormente se realizó un curado a 40°C por 24h y un poscurado a 130°C por 30 min.

A partir de las muestras sólidas en forma de barras cilíndricas de aproximadamente 7 mm de diámetro se cortaron cilindros más pequeños de aproximadamente 9 mm de espesor.

En la prensa Hounsfield se ensayaron tres especímenes del nanocomposite, los resultados obtenidos en las diferentes propiedades se compararon con los obtenidos para el sistema sin nanopartículas analizado en estudios anteriores³. La figura 5.7 representa el esfuerzo frente a la deformación para cada uno de los especímenes ensayados. La curva obtenida es típica de un ensayo de compresión, donde al inicio se obtiene una sección lineal, correspondiente a la región elástica y posteriormente al límite elástico se tiene la región plástica. Esta última región tiene un comportamiento diferente al que se obtendría en una prueba de tensión, esto se debe a que la compresión provoca un aumento en la sección transversal (en lugar de decrecer como sucede en tensión). La carga aumenta más

rápida que antes lo que resulta en un valor más elevado de esfuerzo¹. Además la fricción entre las superficies de contacto de la probeta con las planchas provoca un consumo adicional de energía que conlleva en una mayor fuerza aplicada y por ende un mayor esfuerzo.

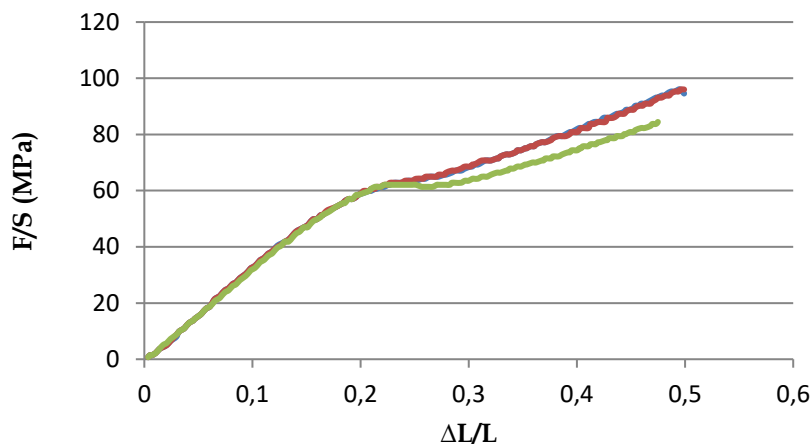


Figura 5.7 Curva esfuerzo-deformación en análisis de compresión de material nanocompuesto con 0,94mM de NanoAu

El módulo de Young se calculó determinando las pendientes de los primeros tramos de las curvas esfuerzo-deformación mediante regresiones lineales, figura 5.8. Estos valores se muestran en la tabla 5.1. Al ser las nanopartículas de oro un refuerzo más rígido que la matriz epoxi se esperaba un aumento en el módulo del nanocomposite¹¹. Sin embargo esta propiedad prácticamente no varía respecto al valor reportado por Fraga y colaboradores³ para un sistema similar sin nanopartículas, lo que sugiere que la concentración, distribución y tamaño de las nanopartículas no afecta las propiedades elásticas de la matriz epoxi, lo que se confirma con valores similares en el máximo en el límite de elasticidad para ambos sistemas. El coeficiente de regresión es mayor a 0,99 por lo que los módulos de Young obtenidos por esta técnica son fiables^{3,12}.

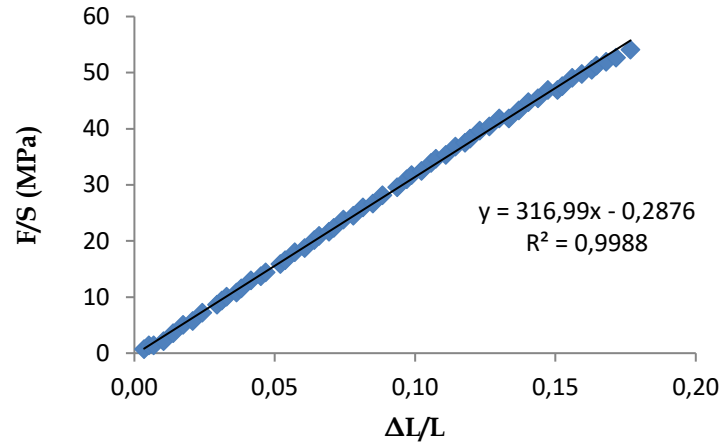


Figura 5.8. Determinación del módulo de Young de material nanocompuesto con 0,94mM de NanoAu

Tabla 5.1 Propiedades de compresión del nanocomposite BADGE/m-XDA/0,94 mM NanoAu

Propiedad	Valor (MPa)
Módulo de Young	320 ± 4
Máximo en Límite de elasticidad	$60,4 \pm 3,6$
Resistencia a la compresión	$85,9 \pm 12,6$

Lamas 2008¹² reportó una resistencia a la compresión para el sistema BADGE/m-XDA de alrededor de $8,5 \times 10^7$ Pa prácticamente igual al obtenido para el nanocomposite lo cual indica que las nanopartículas de oro de nuestro sistema no alteran las propiedades de compresión.

5.3.2 Propiedades de flexión

Los especímenes de prueba rectangulares se obtuvieron por corte de placas curadas de los materiales con y sin nanopartículas, las cuales fueron preparadas de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.3.

La prueba de flexión en tres puntos se llevó a cabo en una máquina universal de pruebas marca INSTRON 3365 a una velocidad de prueba de 1,3 mm/min y una distancia entre soportes de 31 mm, el ensayo se realizó hasta un 5% de deformación. Se ensayaron 6 especímenes de cada material y se reportaron los valores promedios.

Las figuras 5.9 y 5.10 muestran las curvas esfuerzo-deformación para el sistema sin nanopartículas y para el nanocomposite respectivamente. A partir de estos gráficos se determinó el esfuerzo al 5% de deformación para aquellas muestras que no se fracturaron

antes de este valor y el módulo de Young de flexión como la pendiente de la parte lineal del gráfico. Se calcularon las medias de los valores obtenidos para cada espécimen y los valores se muestran en la tabla 5.2. El nanocomposite presenta mejoras en el esfuerzo al 5% de deformación y en el módulo de Young de alrededor de 14% y 10% respectivamente en comparación con el sistema sin nanopartículas. Este comportamiento sugiere que hay una buena interacción entre las nanopartículas y la resina epóxica, lo que resulta en un incremento en la eficiencia de transferencia de estrés desde la matriz hacia el refuerzo, con un incremento del módulo. De acuerdo a Yapping y colaboradores⁵ la mejora en las propiedades mecánicas se puede atribuir a que parte de las nanopartículas se sitúan en el volumen libre lo cual disminuye el movimiento segmental y reduce la flexibilidad de la matriz polimérica. Otros estudios que involucran nanopartículas también reportan mejoras en las propiedades mecánicas con adición de pequeñas cantidades de nanorefuerzo^{10,13-15}

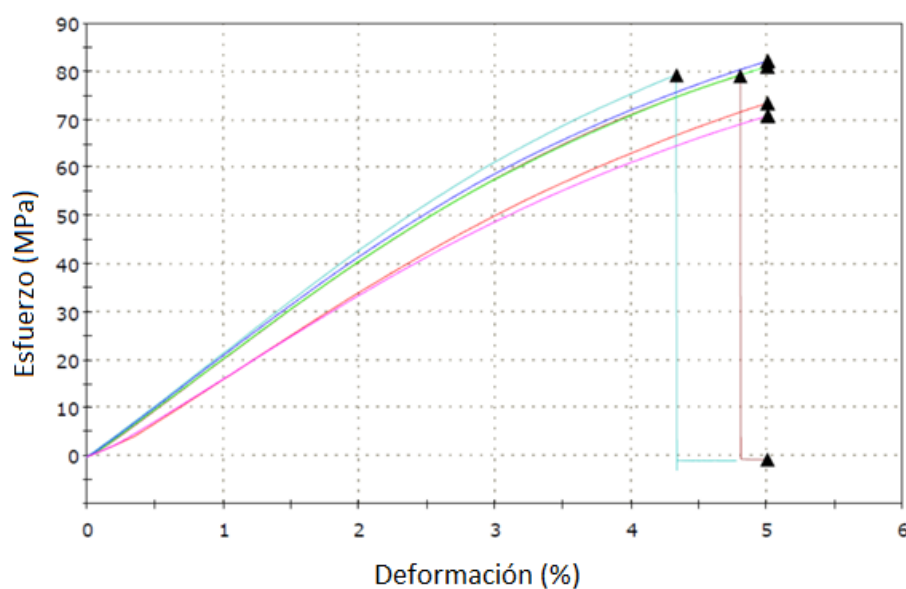


Figura 5.9. Curva esfuerzo-deformación en análisis de flexión en tres puntos del sistema BADGE/m-XDA sin NanoAu

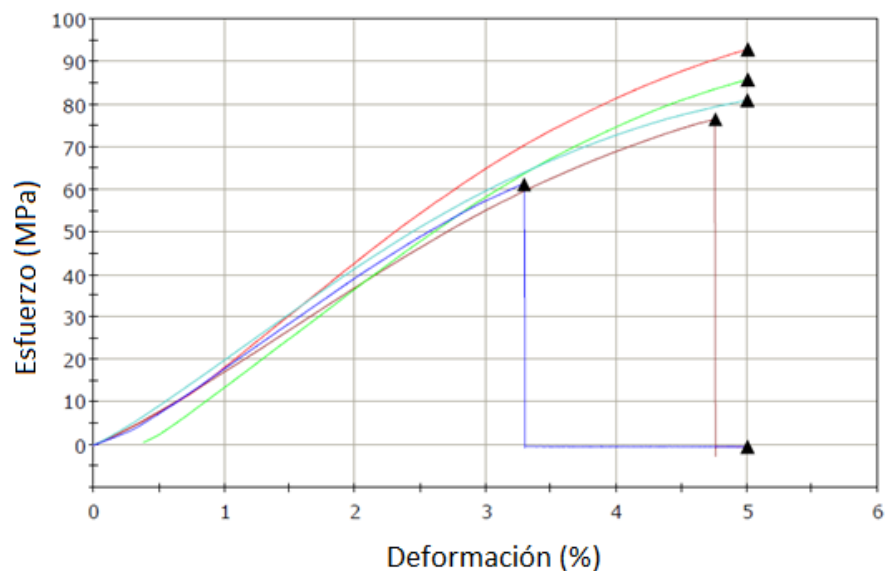


Figura 5.10. Curva esfuerzo-deformación en análisis de flexión en tres puntos de material nanocompuesto con 0,94mM de NanoAu

Tabla 5.2 Propiedades mecánicas obtenidas mediante ensayo de flexión en tres puntos

Material/propiedad	Esfuerzo al 5% de deformación (MPa)	Módulo de Young (MPa)
BADGE/m-XDA	76 ± 5	2014 ± 175
BADGE/m-XDA/0,94Mm NanoAu	87 ± 6	2217 ± 186

5.3.3 Microscopía de barrido electrónico

Las muestras para el análisis de SEM fueron las resultantes del ensayo de compresión en la prensa Hounsfield, para estudiar las superficies de fractura. Antes de ser analizadas se recubrieron con una aleación de oro/paladio. Las micrografías SEM de los especímenes con y sin NanoAu se muestran en la figura 5.11. Se observa que prácticamente no hay cambio en la morfología de la superficie de fractura lo que corrobora que la inclusión de nanopartículas de oro a esta concentración no influye en el desempeño mecánico de la resina epoxi.

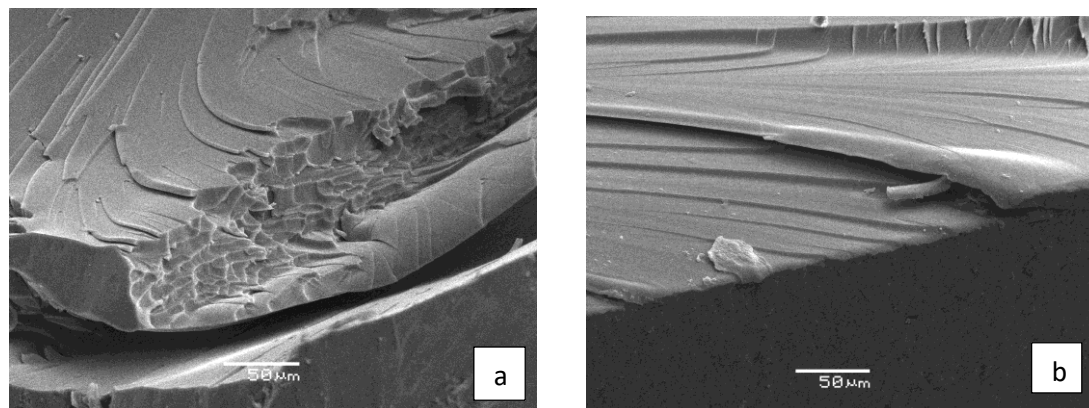


Figura 5.11. Morfología de superficie de fractura de especímenes de compresión de epoxi a) sin NanoAu b) con 0,94mM en NanoAu

Se presume que la cantidad de nanoAu es muy pequeña para mostrar un efecto de reforzamiento sobre la matriz a pesar que las nanopartículas tienen un tamaño inferior a 50 nm, pero la ausencia de aglomeraciones significativas también ayuda a que las propiedades mecánicas no decaigan^{8,16}.

5.4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Groover, M. P. *Fundamentos de Manufactura Moderna*; Educación, P., Ed.; México, 1997.
- (2) Seymour, R. B.; Carraher, C. E. *Introducción a La Química de Los Polímeros*, 3rd ed.; Reverté, Ed.; Barcelona, 1995.
- (3) Fraga, F.; Hugo, V.; Tellini, S.; Miragaya, J.; Universitario, C. Ensayos de Resistencia Mecánica Sobre Un Nuevo Polímero Termoestable. **2009**, *10* (1), 1–10.
- (4) Beaumont, J. P.; Nagel, R.; Sherman, R. *Successful Injection Molding: Process, Design, and Simulation*; Hanser, Ed.; 2002.
- (5) Zheng, Y.; Zheng, Y.; Ning, R. Effects of Nanoparticles SiO₂ on the Performance of Nanocomposites. *Mater. Lett.* **2003**, *57*, 2940–2944. [https://doi.org/10.1016/S0167-577X\(02\)01401-5](https://doi.org/10.1016/S0167-577X(02)01401-5).
- (6) International, A. *ASTM D790-17: Standard Test Methods for Flexural Properties of Unreinforced and Reinforced Plastics and Electrical Insulating Materials*; 2017.
- (7) Gómez-Del Río, T.; Rodríguez, J.; Pearson, R. A. Compressive Properties of Nanoparticle Modified Epoxy Resin at Different Strain Rates. *Compos. Part B Eng.* **2014**, *57*, 173–179. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2013.10.002>.

- (8) Pinto, D.; Bernardo, L.; Amaro, A.; Lopes, S. Mechanical Properties of Epoxy Nanocomposites Using Alumina as Reinforcement - A Review. *J. Nano Res.* **2015**, 30, 9–38. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/jnanor.30.9>.
- (9) Wetzel, B.; Rosso, P.; Hauptert, F.; Friedrich, K. Epoxy Nanocomposites—Fracture and Toughening Mechanisms. *Eng. Fract. Mech.* **2006**, 73, 2375–2398.
- (10) Tee, D. I.; Mariatti, M.; Azizan, A.; See, C. H.; Chong, K. F. Effect of Silane-Based Coupling Agent on the Properties of Silver Nanoparticles Filled Epoxy Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67 (11–12), 2584–2591. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2006.12.007>.
- (11) Lim, S. H.; Zeng, K. Y.; He, C. B. Morphology, Tensile and Fracture Characteristics of Epoxy-Alumina Nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* **2010**, 527 (21–22), 5670–5676. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.05.038>.
- (12) Lamas Chao, J. S. Influencia Del Curado de Un Material Termoestable En Su Vida Media II, Universidad de Santiago de Compostela, 2008.
- (13) Zunjarrao, S. C.; Singh, R. P. Characterization of the Fracture Behavior of Epoxy Reinforced with Nanometer and Micrometer Sized Aluminum Particles. *Compos. Sci. Technol.* **2006**, 66 (13), 2296–2305. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.12.001>.
- (14) Wetzel, B.; Rosso, P.; Hauptert, F.; Friedrich, K. Epoxy Nanocomposites - Fracture and Toughening Mechanisms. *Eng. Fract. Mech.* **2006**, 73 (16), 2375–2398. <https://doi.org/10.1016/j.engfracmech.2006.05.018>.
- (15) Tao, Z.; Yang, S.; Ge, Z.; Chen, J.; Fan, L. POLYMER Synthesis and Properties of Novel Fluorinated Epoxy Resins Based. **2007**, 43, 550–560. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2006.10.030>.
- (16) Fu, S.-Y.; Feng, X.-Q.; Lauke, B.; Mai, Y.-W. Effects of Particle Size, Particle/Matrix Interface Adhesion and Particle Loading on Mechanical Properties of Particulate–Polymer Composites. *Compos. Part B Eng.* **2008**, 39 (6), 933–961. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2008.01.002>.

CAPITULO 6. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO





CAPITULO 6. ANÁLISIS DINÁMICO MECÁNICO

Se estudiaron las propiedades dinámico-mecánicas para el sistema BADGE/m-XDA/NanoAu mediante análisis multifrecuencia con el fin de determinar la energía de activación para la relajación de la transición vítrea.

6.1 INTRODUCCIÓN

6.1.1. Comportamiento mecánico dinámico de materiales poliméricos

Los polímeros son materiales que tienen un comportamiento intermedio entre un sólido elástico y un líquido viscoso lo que se denomina comportamiento viscoelástico¹.

Los sólidos elásticos ante la aplicación de un esfuerzo ofrecen una respuesta inmediata e independiente del tiempo. La energía aplicada se almacena como energía potencial que puede ser recuperada en su totalidad. Su comportamiento es como la de un resorte y se rige por la ley de Hooke, presentada en la siguiente ecuación:

$$\sigma_1 = \xi \cdot \varepsilon_1 \quad \text{Ecuación 6.1}$$

Donde σ_1 es la fuerza ejercida por la deformación ε_1 y ξ corresponde a la constante de elasticidad propia de cada material.

Los líquidos viscosos ante la aplicación de una fuerza ofrecen una respuesta progresiva y dependiente del tiempo. La energía suministrada es disipada en forma de calor u otra forma de energía². Su comportamiento se rige por la ley de Newton, que corresponde a la siguiente expresión:

$$\sigma_2 = \eta \frac{d\varepsilon_2}{dt} \quad \text{Ecuación 6.2}$$

Donde σ_2 es la fuerza, η es la viscosidad, ε_2 es la deformación y t es el tiempo.

En el caso de los polímeros al tener un comportamiento viscoelástico, al aplicarle cierta tensión dinámica hay un retardo en la respuesta del material. En el análisis dinámico mecánico (DMA) se registran las propiedades viscoelásticas dependientes de la temperatura, frecuencia y/o el tiempo mediante la aplicación de una fuerza de oscilación en la muestra, medida como una fuerza por unidad de área (Pa).

Cuando se aplica una fuerza sinusoidal variable de frecuencia (ω) a un material viscoelástico la deformación resultante también tiene un comportamiento sinusoidal pero fuera de fase con el esfuerzo en un ángulo δ , debido a la disipación de energía en forma de calor^{3,4}, lo cual está representado en la figura 6.1.

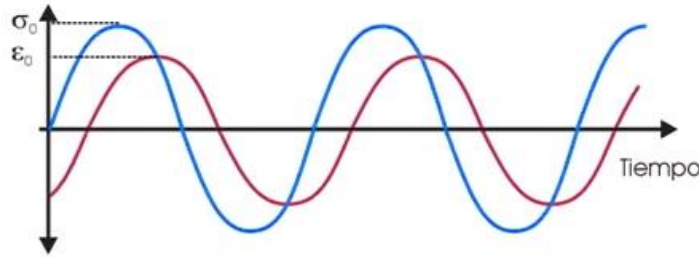


Figura 6.1. Representación de la respuesta de un material viscoelástico ante la aplicación de estados tensionales dinámicos⁴

El módulo en materiales viscoelásticos es un módulo complejo (E^*), el cual posee un componente en fase con la deformación (E') y otro componente desfasado 90° (E'') de acuerdo a la siguiente expresión:

$$E^* = E' + E''i \quad \text{Ecuación 6.3}$$

El módulo elástico (E') también denominado módulo de almacenamiento representa la total recuperación de energía durante la deformación⁵ y se define como:

$$E' = \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \right) \cos \delta \quad \text{Ecuación 6.4}$$

Donde σ_0 es el esfuerzo inicial ϵ_0 es la máxima amplitud de deformación y δ es el ángulo de desfase

El módulo viscoso (E'') también denominado módulo de pérdida representa la energía neta disipada durante la deformación⁵ y se calcula como:

$$E'' = \left(\frac{\sigma_0}{\epsilon_0} \right) \sin \delta \quad \text{Ecuación 6.5}$$

El coeficiente de amortiguamiento Tan Delta ($\tan \delta$) corresponde al grado relativo de amortiguamiento del material y se calcula como:

$$\tan \delta = \frac{E''}{E'} \quad \text{Ecuación 6.6}$$

$\tan \delta$ es un indicador de la eficiencia con la que un material pierde energía en los reordenamientos moleculares y la fricción interna.

En DMA los resultados se obtienen generalmente como una representación del módulo elástico (E'), módulo viscoso (E'') y $\tan \delta$ contra temperatura, como se observa en la figura 6.2

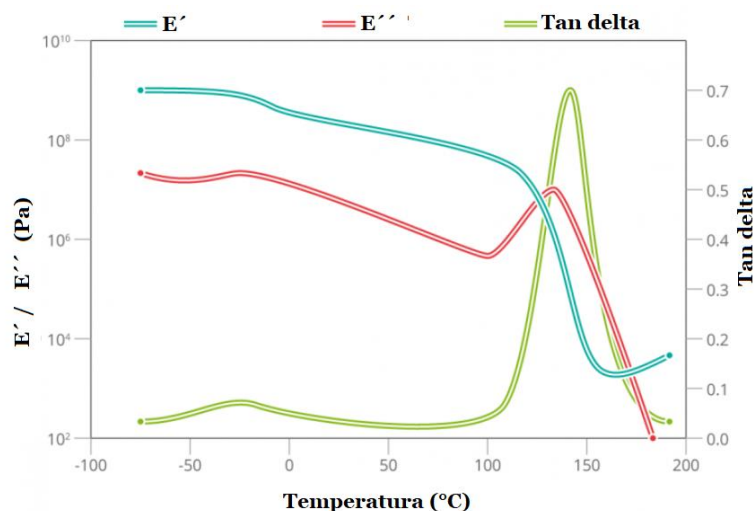


Figura 6.2. Representación de un Termograma de DMA para un sólido viscoelástico como función de la temperatura⁶

En la zona entre el estado vítreo y la consistencia gomosa, la $\tan \delta$ pasa a través de un máximo pronunciado para polímeros no entrecruzados de alto peso molecular y para polímeros altamente entrecruzados².

El análisis mecánico dinámico (DMA) se usa ampliamente para caracterizar las propiedades de los materiales, como el módulo de almacenamiento, módulo de pérdida, módulo complejo, $\tan \delta$, T_g , entre otros. Estas propiedades permiten realizar estudios diversos en sistemas poliméricos como, por ejemplo:

- Rango operativo de un material⁴.
- Plastificación por exposición a humedad⁷.
- Degradación⁸.
- Energía de activación de transiciones primarias y/o secundarias^{2,5}.
- Temperaturas de fusión^{4,9}.
- Curado de resinas termoestables^{10,11}.
- Densidad de entrecruzamiento¹².
- Cristalinidad^{9,13}.
- Efecto de refuerzo en la rigidez y estabilidad térmica de un material compuesto¹⁴⁻¹⁹

6.1.2 Determinación por DMA de la energía de activación para la Transición Vítreo

En materiales amorfos cuando se alcanza la temperatura de transición vítrea (T_g) se producen cambios significativos en las propiedades mecánicas del material, debido a que las moléculas experimentan una transición de un estado totalmente vitrificado (con largos tiempos de relajación) a uno en el que son móviles (tienen cortos tiempos de relajación)¹³.

El DMA es una técnica muy sensible para determinar T_g a partir de un barrido de temperatura. En el termograma resultante existen diferentes formas de determinar este parámetro, una de las más utilizadas es asignarla como el máximo en la curva de $\tan \delta$,

debido al aumento de la pérdida de calor durante la transición^{3,13,14,20}. Otros autores la calculan como el punto de inflexión donde se da una caída drástica de E' , debido al descenso de la resistencia a la deformación del material ó como un máximo en la curva E'' ^{2,4,5,7,9}. Sin embargo, los picos o puntos respectivos generalmente ocurren a diferentes temperaturas, lo que resulta en una amplia región de transición para resinas poliméricas.

En el DMA se pueden realizar ensayos de barrido de frecuencia con el objetivo de estudiar el comportamiento mecánico de la muestra en función de la velocidad de carga oscilatoria y la temperatura¹⁷. En general los materiales poliméricos presentan un corrimiento de su T_g hacia temperaturas más altas conforme se aumenta la frecuencia en el ensayo. Esta dependencia permite utilizar la ecuación modificada de Arrhenius (ecuación 6.7), para determinar la energía de activación de la transición.

$$f = f_0 e^{-\left(\frac{E_a}{RT}\right)} \quad \text{Ecuación 6.7}$$

Donde f es la frecuencia aplicada, f_0 es el factor preexponencial, R la constante de los gases y T la temperatura absoluta de la transición.

Al representar $\ln(f)$ contra $1/T$ la pendiente de la línea recta resultante corresponde a la energía de activación (E_a). Varios estudios han utilizado datos de DMA para determinar energías de activación de las transiciones en diferentes sistemas poliméricos^{2,5,7,8,13}.

La determinación de la T_g y la energía de activación de esta transición es importante a nivel de diseño para materiales termoestables, ya que esta temperatura marca el límite superior de lo que se conoce como el rango operativo del material, en otras palabras, la temperatura de uso del material no debe sobrepasar la T_g ⁴.

6.2 DESCRIPCIÓN DEL EQUIPO

El equipo utilizado para el análisis dinámico-mecánico fue una Analizador dinámico-mecánico PerkinElmer Modelo DMA 8000, figura 6.3. Este equipo permite determinar los cambios de comportamiento reológico bajo condiciones dinámicas en función de la temperatura, el tiempo, frecuencia, estrés, atmósfera o una combinación de estos parámetros²¹. Cuenta con múltiples geometrías como: flexión en tres puntos, cantiléver, tensión, compresión y corte; que permiten realizar pruebas de esfuerzo-deformación, creep, análisis termomecánicos para muestras a pequeña escala con un alto grado de sensibilidad.



Figura 6.3. Analizador dinámico-mecánico PerkinElmer Modelo DMA 8000

Especificaciones del equipo:

- Temperaturas de trabajo desde -190°C (con nitrógeno líquido) hasta 400°C .
- Velocidades de calentamiento $0-20^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Velocidades de enfriamiento de $0-40^{\circ}\text{C}/\text{min}$.
- Frecuencias: de 0 a 300 Hz, permite más de 100 frecuencias por experimento, con una resolución de 0,001 Hz.
- Desplazamiento dinámico de 0 a $1000\ \mu\text{m}$.
- Módulo: rango de medición 10^3 a 10^{10} Pa.
- Resolución de Tan Delta 0,00001.
- Fuerza: $\pm 10\text{N}$, mínima 0,02 N, resolución 0,02 N
- Desplazamiento/deformación: resolución 1 nm, rango $\pm 1000\ \mu\text{m}$.
- Tamaño de la muestra: máximo $52,5\ \text{mm} \times 12,8\ \text{mm} \times 8,0\ \text{mm}$.
- Atmósfera: estática, flujo controlado de aire o gas inerte, humidificador.

Para la realización del ensayo el espécimen de prueba se sujeta entre los accesorios móviles y estacionarios, y luego se encierra en la cámara térmica. Se introducen la frecuencia, la amplitud y el rango de temperatura apropiado para el material. El analizador aplica una oscilación torsional a la muestra de prueba mientras se mueve lentamente a través del rango de temperatura especificado.

Cuando se utiliza la geometría de dual-cantilever, figura 6.4 la muestra está anclada en ambos extremos por una abrazadera fija y por el eje de transmisión en el punto medio. La tensión de flexión es aplicada por el motor.

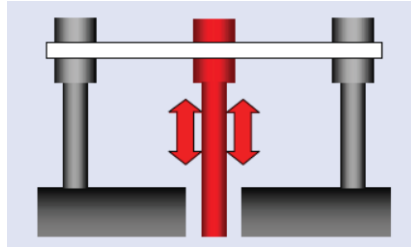


Figura 6.4. Representación de la geometría Dual-cantilever²¹

6.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Los especímenes de prueba rectangulares con dimensiones de 20 mm de largo, 9 mm de ancho y 1 mm de grosor, se obtuvieron por corte de placas curadas de los materiales con nanopartículas de oro, las cuales fueron preparadas de acuerdo al procedimiento descrito en el apartado 2.3.

Se realizó un análisis multifrecuencia del nanocomposite BADGE/m-XDA/NanoAu, mediante un analizador dinámico-mecánico PerkinElmer DMA 8000, las muestras fueron ensayadas utilizando la geometría de dual-cantilever desde temperatura ambiente hasta 150°C a una velocidad de calentamiento de 2°C/min, haciendo barridos de frecuencia de 1,5,10,15,20,25 y 30 Hz.

La figura 6.5 muestra el comportamiento del módulo de almacenamiento y $\tan \delta$ del nanocomposite a cada una de las frecuencias. Se puede observar que a bajas temperaturas el módulo de almacenamiento comienza a disminuir ligeramente, lo que implica una reducción de la rigidez del material al aumentar el volumen libre provocado por movimientos propios de los enlaces (transiciones γ) y movimientos en cadenas laterales y átomos adyacentes en la cadena principal (transiciones β)⁴. Alrededor de los 90°C se da una caída abrupta del módulo de almacenamiento debido al cambio repentino en el comportamiento elástico del material¹³, relacionado con el inicio del movimiento coordinado de grandes secciones de cadenas en las regiones amorfas⁴. Algunos autores toman este punto de inflexión como la temperatura de transición vítrea.

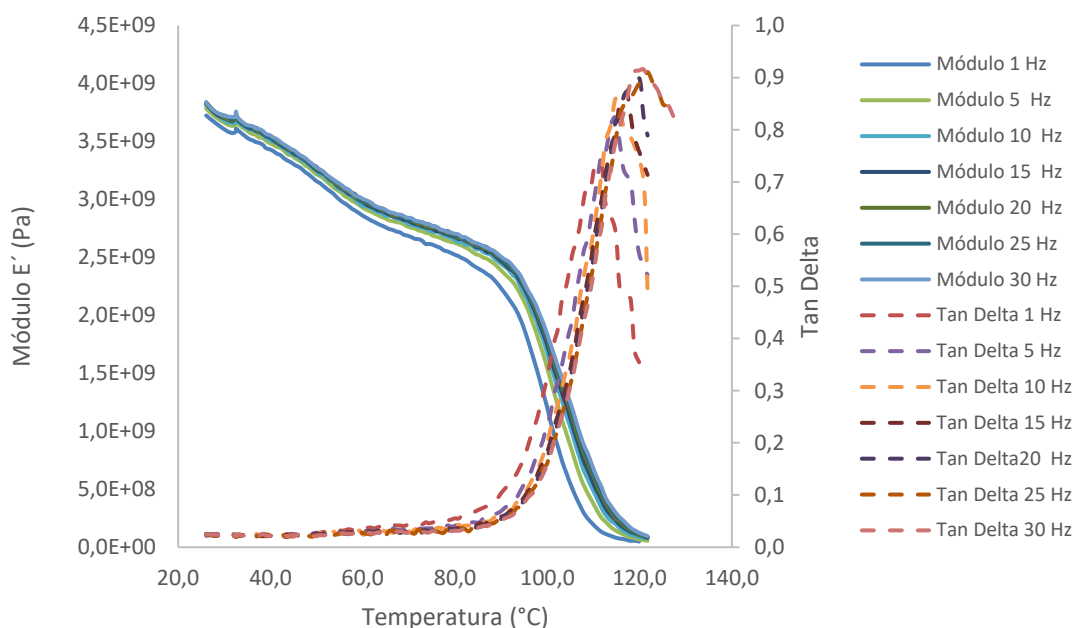


Figura 6.5 Módulo de almacenamiento y Tan δ a frecuencias entre 1 y 30 Hz del sistema BADGE/m-XDA/nanoAu como función de la temperatura

En este estudio se estableció la temperatura de transición vítrea como el máximo en la curva de Tan δ para cada frecuencia, los valores de T_g se muestran en la tabla 6.1. Muchos estudios utilizan una frecuencia de 1 Hz para determinar T_g de un material por DMA⁴. Para nuestro material el valor de la T_g determinado a esta frecuencia coincide con el valor de T_g obtenido por calorimetría diferencial de barrido (DSC) (110,8°C).

Tabla 6.1. Temperatura de transición vítrea en función de la frecuencia determinados mediante DMA

Frecuencia (Hz)	T_g (°C)
1	111,0
5	114,7
10	115,6
15	117,3
20	119,9
25	120,8
30	121,7

En la figura 6.5 se observa que tanto el módulo de almacenamiento como la T_g del material se desplazan hacia valores más altos conforme se aumenta la frecuencia, de acuerdo con Menard y colaboradores⁴. El aumento de la frecuencia induce a un comportamiento más elástico del material, lo que confirma que dicha transición es una relajación dependiente de la frecuencia^{2,7,13}. Si la frecuencia aumenta también se requiere mayor energía para alcanzar el punto donde moléculas logran tener una movilidad

suficiente para que sus tiempos de relajación se acerquen a la frecuencia de la tensión oscilante⁹. Este comportamiento ha sido reportado en varios estudios para diferentes sistemas poliméricos^{2,9,13}.

La temperatura de transición vítrea tiene asociada una energía de activación la cual fue calculada mediante la ecuación de Arrhenius (ecuación 6.7). Con los datos obtenidos del ensayo en multifrecuencia, se representó el $\ln(f)$ frente a $1/T$, figura 6.6, de cuya pendiente de la línea recta se obtuvo la energía de activación, con un valor de 377,32 kJ/mol. Este valor representa la energía requerida para la transición del estado vítreo al líquido súper enfriado, y es la barrera energética que debe sobrepasarse para que se dé el proceso de relajación observado en la transición vítrea⁹. La energía de activación para el sistema BADGE/m-XDA/NanoAu es más baja que los valores reportados para sistemas similares sin nanopartículas estudiados por Fraga y colaboradores². Sin embargo las condiciones de prueba fueron diferentes y diferentes estudios han demostrado que el valor de la energía de activación se ve afectado por la velocidad de calentamiento, la frecuencia de la prueba, la forma de la muestra, la geometría utilizada, así como por el criterio de determinación de la T_g ^{4,5}.

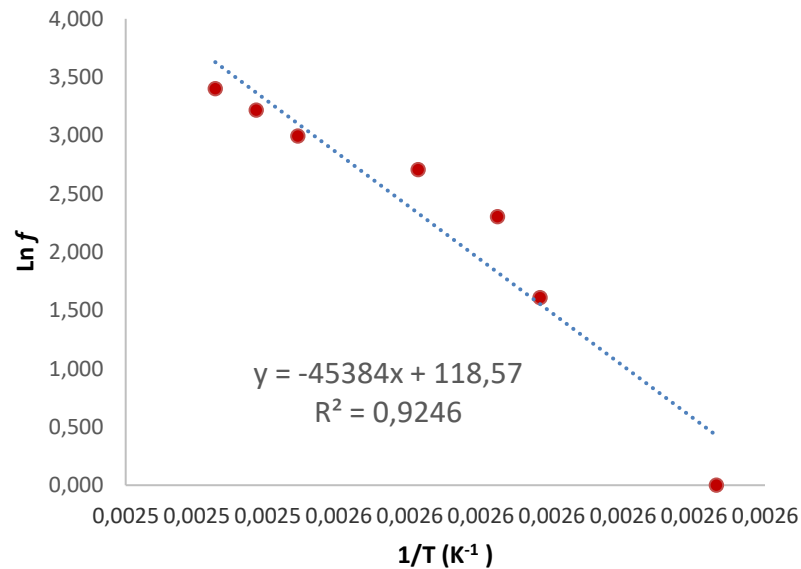


Figura 6.6 Determinación de la energía de activación mediante ecuación de Arrhenius para el sistema BADGE/m-XDA/nanoAu

6.4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Billmeyer, R.; Carraher, C. *Introducción a La Química de Los Polímeros*, 1st ed.; Reverte, Ed.; Barcelona, 1995.
- (2) Núñez, L.; Fraga, F.; Castro, A.; Fraga, L. Elastic Moduli and Activation Energies for and Epoxi/m-XDA System by DMA and DSC. *J. Therm. Anal.* **1998**, *52*, 1013–1022.
- (3) Hatakeyama, T.; Quinn, F. X. *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*; J. Wiley & Sons: London, 1994.
- (4) Menard, K. P. Dynamic Mechanical Analysis DYNAMICAL MECHANICAL ANALYSIS. **2017**. <https://doi.org/10.1002/9780470027318.a2007.pub3>.
- (5) Li, G.; Thring, R. W. DETERMINATION OF ACTIVATION ENERGY FOR GLASS TRANSITION OF AN EPOXY ADHESIVE USING DYNAMIC MECHANICAL ANALYSIS. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2000**, *60*, 377–390.
- (6) What is Dynamic Mechanical Analysis (DMA)? – Coventive Composites <https://coventivecomposites.com/explainers/dynamic-mechanical-analysis-dma/> (accessed Oct 23, 2019).
- (7) Cespi, M.; Bonacucina, G.; Mencarelli, G.; Casettari, L.; Palmieri, G. F. Dynamic Mechanical Thermal Analysis of Hypromellose 2910 Free Films. *Eur. J. Pharm. Biopharm.* **2011**, *79* (2), 458–463. <https://doi.org/10.1016/j.ejpb.2011.05.008>.
- (8) Núñez, L.; Núñez, M. R.; Fraga, F.; Taboada, J.; Villanueva, M. The Influence of Lixiviates on the Thermal Degradation of Diglycidyl Ether of Bisphenol A N=0/1,2-Diaminecyclohexane Studied by Dynamic Mechanical Analysis and Thermogravimetry-Fourier Transform Infrared Spectroscopy. *J. Appl. Polym. Sci.* **1999**, *72* (3), 443–453. [https://doi.org/10.1002/\(sici\)1097-4628\(19990418\)72:3<443::aid-app14>3.0.co;2-x](https://doi.org/10.1002/(sici)1097-4628(19990418)72:3<443::aid-app14>3.0.co;2-x).
- (9) Talja, R. A.; Roos, Y. H. Phase and State Transition Effects on Dielectric, Mechanical, and Thermal Properties of Polyols. *Thermochim. Acta* **2001**, *380* (2), 109–121. [https://doi.org/10.1016/S0040-6031\(01\)00664-5](https://doi.org/10.1016/S0040-6031(01)00664-5).
- (10) Núñez-Regueira, L.; Gracia-Fernández, C. A.; Gómez-Barreiro, S. Use of Rheology, Dielectric Analysis and Differential Scanning Calorimetry for Gel Time Determination of a Thermoset. *Polymer (Guildf)*. **2005**, *46* (16), 5979–5985. <https://doi.org/10.1016/j.polymer.2005.05.060>.
- (11) Yagci, Y.; Sangermano, M.; Rizza, G. Synthesis and Characterization of Gold - Epoxy Nanocomposites by Visible Light Photoinduced Electron Transfer and Cationic Polymerization Processes. *Macromolecules* **2008**, *41* (20), 7268–7270. <https://doi.org/10.1021/ma801776y>.

- (12) Zainuddin, S.; Hosur, M. V.; Zhou, Y.; Narteh, A. T.; Kumar, A.; Jeelani, S. Experimental and Numerical Investigations on Flexural and Thermal Properties of Nanoclay-Epoxy Nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* **2010**, 527 (29–30), 7920–7926. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2010.08.078>.
- (13) Royall, P. G.; Huang, C. Y.; Tang, S. W. J.; Duncan, J.; Van-De-Velde, G.; Brown, M. B. The Development of DMA for the Detection of Amorphous Content in Pharmaceutical Powdered Materials. *Int. J. Pharm.* **2005**, 301 (1–2), 181–191. <https://doi.org/10.1016/j.ijpharm.2005.05.015>.
- (14) Zaioncz, S.; Dahmouche, K.; Paranhos, C. M.; Gil, R. A. S. S.; Soares, B. G. Relationships between Nanostructure and Dynamic-Mechanical Properties of Epoxy Network Containing PMMA-Modified Silsesquioxane. *Express Polym. Lett.* **2009**, 3 (6), 340–351. <https://doi.org/10.3144/expresspolymlett.2009.43>.
- (15) Kornmann, X.; Rees, M.; Thomann, Y.; Necola, A.; Barbezat, M.; Thomann, R. Epoxy-Layered Silicate Nanocomposites as Matrix in Glass Fibre-Reinforced Composites. *Compos. Sci. Technol.* **2005**, 65 (14), 2259–2268. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2005.02.006>.
- (16) Miyagawa, H.; Jurek, R. J.; Mohanty, A. K.; Misra, M.; Drzal, L. T. Biobased Epoxy/Clay Nanocomposites as a New Matrix for CFRP. *Compos. Part A Appl. Sci. Manuf.* **2006**, 37 (1), 54–62. <https://doi.org/10.1016/j.compositesa.2005.05.014>.
- (17) García, C. Caracterización Térmica y Mecánica de Polibutilentereftalato (PBT). *Univ. politécnica Cart.* **2012**.
- (18) Kumar, K.; Ghosh, P. K.; Kumar, A. Improving Mechanical and Thermal Properties of TiO₂-Epoxy Nanocomposite. *Compos. Part B Eng.* **2016**, 97, 353–360. <https://doi.org/10.1016/j.compositesb.2016.04.080>.
- (19) Bozkurt, E.; Kaya, E.; Tanoğlu, M. Mechanical and Thermal Behavior of Non-Crimp Glass Fiber Reinforced Layered Clay/Epoxy Nanocomposites. *Compos. Sci. Technol.* **2007**, 67 (15–16), 3394–3403. <https://doi.org/10.1016/j.compscitech.2007.03.021>.
- (20) Núñez, L.; Núñez, M. R.; Villanueva, M.; Castro, A.; Rial, B. Study of the Epoxy System BADGE (n = 0)/1,2-DCH/CaCO₃ Filler by DMA and DSC. *J. Appl. Polym. Sci.* **2002**, 85 (2), 366–370. <https://doi.org/10.1002/app.10610>.
- (21) DMA 8000 | Dynamic Mechanical Analyzer | PerkinElmer <https://www.perkinelmer.com/product/dma-8000-analyzer-qtz-window-ssti-clamp-n5330101> (accessed Oct 23, 2019).

CAPÍTULO 7. PROPIEDADES DIELECTRICAS



CAPÍTULO 7. PROPIEDADES DIELECTRICAS

Se estudiaron las propiedades dieléctricas del nanocomposite BADGE/m-XDA/NanoAu para obtener parámetros como permitividad (ϵ'), factor de pérdidas (ϵ''), disipación ($\tan\delta$) y conductividad iónica (σ) en función de la temperatura y de las frecuencias aplicadas mediante análisis dieléctrico.

7.1 INTRODUCCIÓN

El Análisis Dieléctrico (DEA) mide los cambios en las propiedades de un polímero como respuesta a la aplicación de un campo eléctrico periódico (variable con el tiempo). Complementa perfectamente las otras técnicas de análisis térmico identificando las transiciones en las propiedades eléctricas del material¹.

De manera análoga a TMA y DMA, una muestra puede someterse a un campo eléctrico constante u oscilante en lugar de un esfuerzo mecánico durante las mediciones. Los dipolos en el material intentarán orientarse con el campo eléctrico, mientras que los iones, a menudo presentes como impurezas, se moverán hacia el electrodo de polaridad opuesta. El flujo de corriente resultante es similar en naturaleza a la deformación provocada por las pruebas mecánicas y representa una medida de la libertad de los portadores de carga para responder al campo aplicado. La muestra generalmente se presenta como una película delgada entre dos electrodos metálicos para formar un condensador de placa paralela^{1,2}.

Esta técnica detecta propiedades dieléctricas (permitividad, factor de pérdida y conductividad iónica) y fenómenos tales como la transición vítrea, transiciones secundarias, fenómenos reológicos como mínimos de viscosidad, polimerización y entrecruzamiento y relajaciones dipolares.

La permitividad eléctrica está determinada por la tendencia de un material a polarizarse ante la aplicación de un campo eléctrico y de esa forma anular parcialmente el campo interno del material. Está directamente relacionada con la susceptibilidad eléctrica³.

El factor de pérdida: Factor que tiene como valor el factor de disipación dieléctrica multiplicado por un coeficiente k dependiente del tipo de dieléctrico y próximo al de la constante dieléctrica ($k = 1$ para el vacío, $k = 1,004$ para el aire, $k = 2,1$ para el teflón, etc.)^{4,5}

Conductividad iónica: es una medida el movimiento de los iones en un material en el caso de los termoestables se determinaría a temperaturas superiores a su T_g .

Una de las maneras de realizar las medidas dieléctricas consiste en situar una muestra del material que va a ser estudiado entre dos electrodos de oro, entre los cuales se aplica un voltaje dependiente del tiempo, y se mide la corriente resultante. El voltaje aplicado produce un campo eléctrico en la muestra, y en respuesta, a dicho voltaje, la muestra puede polarizarse eléctricamente e incluso conducir cargas libres desde un electrodo al otro. La

relación entre el voltaje aplicado y la corriente producida es lo que se conoce como admitancia.

En el análisis dieléctrico existen diferentes tipos de ensayos que dependen, fundamentalmente, de si se miden las propiedades dieléctricas en función de la temperatura a frecuencia constante, medidas dinámicas, o en función de la frecuencia a temperatura constante, medidas isotermas. De ahí que, los resultados obtenidos pueden representarse en curvas dinámicas (donde se representan ϵ' , ϵ'' y $\tan\delta$ y σ frente a la temperatura, a frecuencia constante) o en curvas isotermas donde se representan las cantidades dieléctricas frente a $\ln f$ para evitar la concentración de resultados a bajas frecuencias².

Algunos materiales muestran múltiples procesos de relajación, que se refieren a los procesos de relajación a altas y bajas frecuencia o a los procesos de relajación a distintas temperaturas para una sola frecuencia.

Las relajaciones α están asociadas generalmente con la temperatura de transición vítrea (T_g) del material y es producida por movimientos cooperativos de las cadenas, también conocidas como transiciones alfa (α)⁶.

En algunos casos se estudian otras relajaciones como las relajaciones β que aparecen a rangos de temperaturas de -160 a $25\text{ }^{\circ}\text{C}$ ⁷, asociadas a movimientos de cadena laterales de la red tridimensional.

7.2 ANALIZADOR DIELECTRICO

Este ensayo permite medir propiedades eléctricas de un material (capacitancia, conductancia, conductividad iónica, entre otras) como una función del tiempo, la temperatura y la frecuencia, además permite captar pequeñas transiciones térmicas en el material como la temperatura de transición vítrea.

El aparato utilizado para este ensayo es un analizador dieléctrico (DEA) 2970 de TA Instruments, el cual trabaja junto con una unidad de control de TA Instruments y los programas asociados, para configurar un sistema de análisis térmico, Figura 7.1. Posee un horno para controlar la temperatura de la muestra, con calentadores y nitrógeno líquido como refrigerante (cuando se conecta al Accesorio de Enfriamiento por Nitrógeno Líquido (LNCA) Figura 7.2

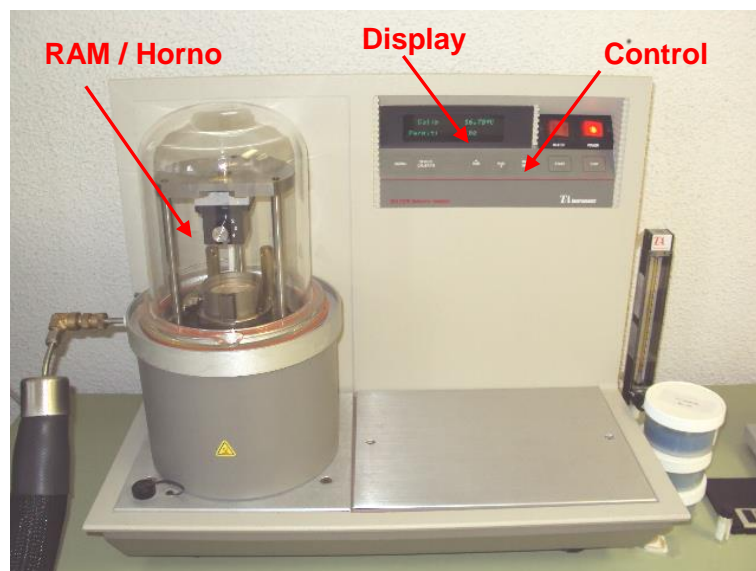
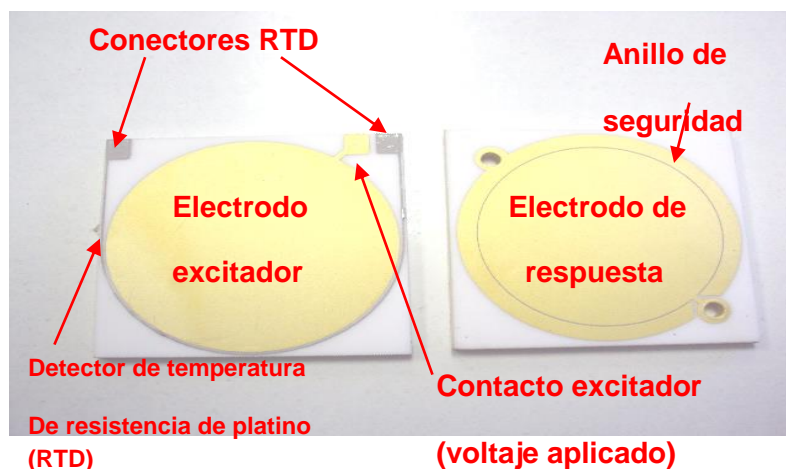


Figura 7.1. Unidad de control del DEA y RAM/horno



Figura 7.2. Accesorio de enfriamiento por nitrógeno líquido (LNCA)

Los sensores DEA intercambiables, son la clave del sistema porque estos proporcionan una medida precisa de las propiedades de muestras homogéneas y de su superficie. En este caso se ha utilizado el sensor de láminas paralelas, figura 7.3, que suele usarse para evaluar las propiedades dieléctricas en un material cuyas propiedades no cambien fundamentalmente con el tiempo, y para el seguimiento de las relajaciones moleculares.

Figura 7.3. Sensores de láminas paralelas²

El electrodo inferior, posicionado en la superficie del horno, aplica la tensión que genera el campo eléctrico y polariza la muestra.

El electrodo superior, unido a la superficie de la ram, mide la corriente generada, que se convierte en una tensión de salida y se amplifica. Un anillo de seguridad, situado alrededor del perímetro del electrodo superior, corrige la dispersión del campo eléctrico y la pérdida de capacitancia en el borde de las láminas.

Los circuitos de señal se conectan por medio de soportes al sensor inferior, que contacta con los conectores eléctricos a la ram. El espaciado de lámina (espesor de la muestra) anotado al principio del método se utiliza, durante todo el experimento, para el cálculo de ϵ' y ϵ'' .

Para obtener datos confiables el equipo debe contar con el calibrado electrónico, calibrado del sensor y calibrado de la temperatura, todos de acuerdo a las instrucciones del fabricante.

7.3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para la obtención de las probetas de análisis se cortaron segmentos cuadrados de 2,5 mm de lado y 0,06mm de espesor de los materiales obtenidos de acuerdo a la descripción en el apartado 2.3, BADGE/ m-XDA con y sin nanopartículas de oro.

Al material con y sin nanopartículas de oro se le ha realizado un estudio de los diferentes parámetros como permitividad (ϵ'), factor de pérdidas (ϵ''), disipación ($\tan\delta$) y conductividad iónica (σ) en función de la temperatura y de las frecuencias aplicadas.

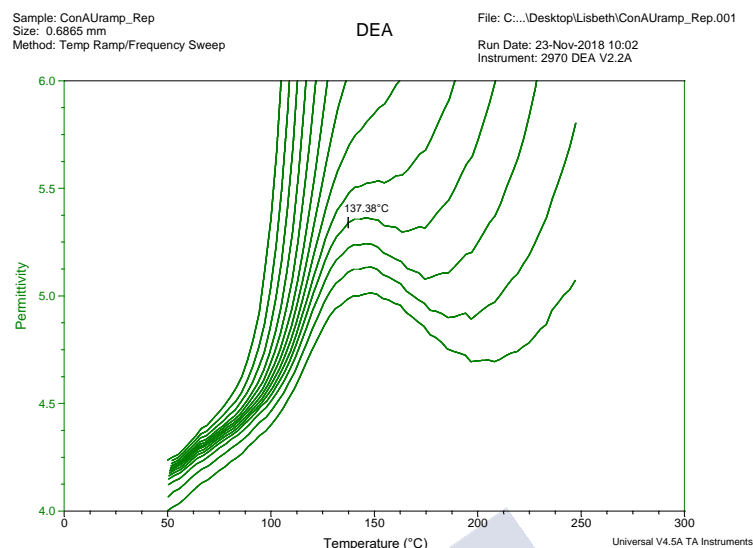


Figura 7.4 Permitividad (ϵ') en función de la temperatura a distintas frecuencias para la muestra con nanopartículas de oro

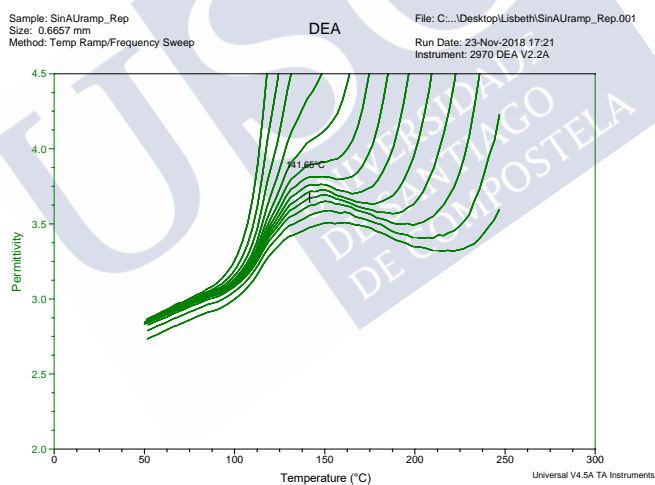


Figura 7.5 Permitividad (ϵ') en función de la temperatura a distintas frecuencias para la muestra sin nanopartículas de oro.

Se toma como referencia la frecuencia a 1000 Hz, porque es la frecuencia que se usa para el calibrado de la temperatura, ya que el valor obtenido a esta frecuencia para el patrón de calibrado (film de policarbonato) era de 168°C, muy próximo al reportado en la bibliografía, de 165°C. En la figura 7.4 y 7.5 se puede observar el comportamiento típico de la red amorfa entrecruzada con la aparición de las transiciones o relajaciones α (máximos de las curvas). Estas transiciones se desplazan hacia valores superiores de temperatura al aumentar la frecuencia. El valor de la temperatura del máximo de las curvas de permitividad frente a temperatura, se encuentra asociado con el valor de la temperatura de

transición vítrea del material. También en estas figuras se puede observar que a medida que aumenta la frecuencia disminuye la permitividad; es decir a elevadas frecuencias tendríamos de un menor almacenamiento de carga.

En la tabla 7.1 se puede observar como al introducir la nanopartícula en el material hay una pequeña pérdida de reticulación en la resina epoxi, que está asociada con la disminución de la temperatura de transición vítrea. Esta pérdida de reticulación es del orden de un 3% con respecto a la muestra sin nanopartícula.

Tabla 7.1. Valores de la concentración frente a la temperatura para una frecuencia de 464 Hz

Concentración de H _{AuCl₄} (mmoles/l)	Temperatura (°C)
0,0	141,65
0,94	137,38

Además, a esta misma frecuencia si comparamos los valores de la capacitancia (tabla 7.2), es decir, ϵ' , observamos un ascenso del 30%. Estos valores indican que al aumentar la concentración de nanopartícula hemos aumentado la capacidad de almacenamiento de carga de nuestro nanocomposite.

Tabla 7.2. Valores de la concentración frente a la permitividad (ϵ') para una frecuencia de 1000 Hz

Concentración de H _{AuCl₄} (mmoles/l)	ϵ'
0,0	3,68
0,94	5,34

En el caso de la conductancia, es decir, la capacidad de movimiento de carga, podemos ver su comportamiento en las figuras 7.6 y 7.7. En este análisis se ha usado como referencia la frecuencia de 1000 Hz, ya que a frecuencias bajas las curvas de conductancia no recuperan totalmente la línea base por lo que es difícil realizar una medida precisa del máximo de la curva.

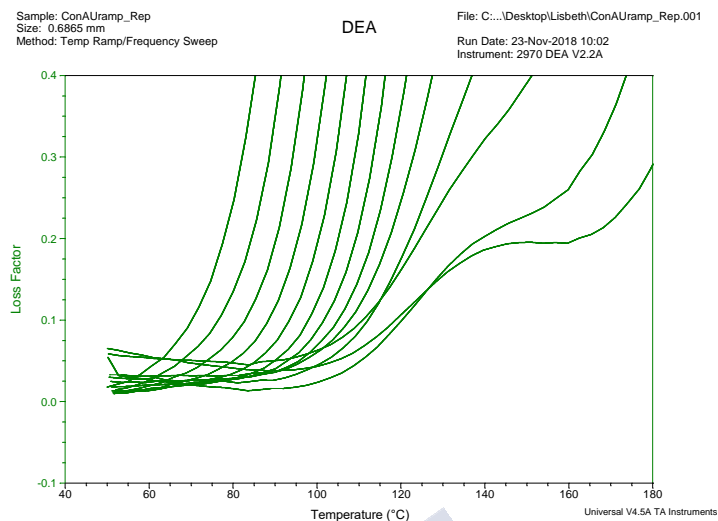


Figura 7.6. Factor de pérdida (ϵ'') en función de la temperatura a distintas frecuencias para la muestra con nanopartículas de oro.

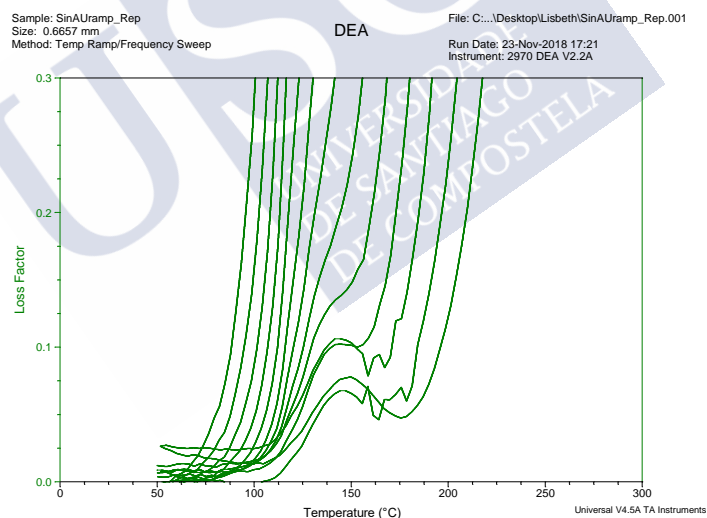


Figura 7.7. Factor de pérdida (ϵ'') en función de la temperatura a distintas frecuencias para la muestra sin nanopartículas de oro.

En estas figuras se puede observar que a medida que aumenta la frecuencia disminuye la conductancia; es decir a elevadas frecuencias tendríamos de un menor movimiento de carga. Como se puede observar en la tabla 7.3, en la muestra con nanopartículas la conductancia aumenta un 68% por lo que se infiere que hay una buena interacción superficial entre las nanopartículas y la matriz polimérica⁸. Este hecho se encuentra

corroborado con los valores obtenidos para $\tan\delta$ (tabla 7.4). El aumento en la conductancia de la matriz es lo esperado ya que las nanopartículas de oro son conductoras, por el contrario, cuando las nanopartículas agregadas son aislantes se observa una disminución en dicha propiedad en los nanocomposites⁸⁻¹⁰.

Tabla 7.3. Valores de la concentración frente al factor de pérdida (ϵ'') para una frecuencia de 1000Hz

Concentración de HAuCl_4 (mmoles/l)	ϵ''
0,0	0,1062
0,94	0,3375

En la figura 7.8 y 7.9 se representa $\tan\delta$ ($\tan\delta = \frac{\epsilon''}{\epsilon'}$) con respecto a la temperatura. Este factor nos va a eliminar la influencia de la geometría de la muestra.

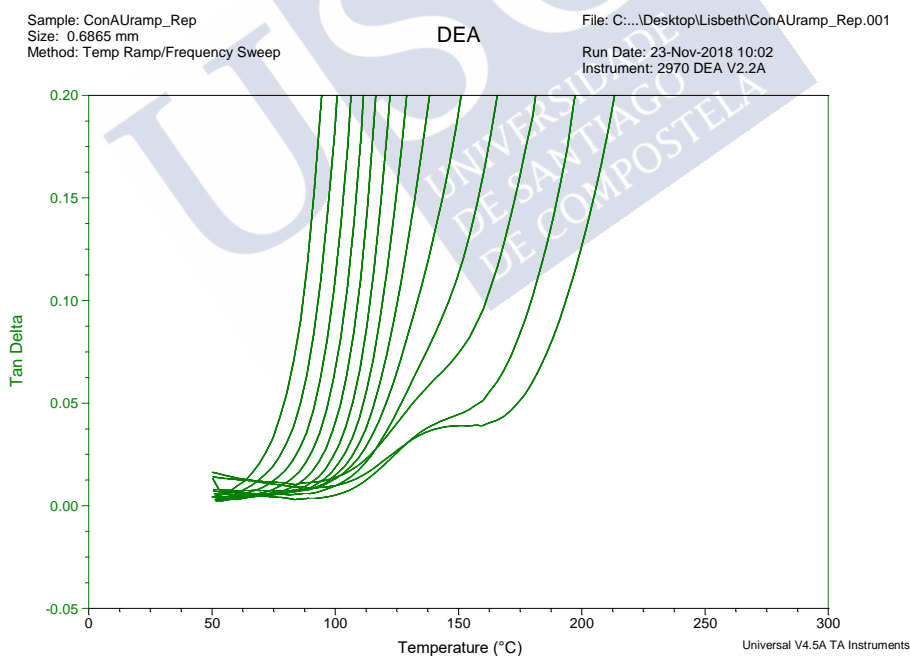


Figura 7.8. Disipación ($\tan\delta$) en función de la temperatura a distintas frecuencias para la muestra con nanopartículas de oro.

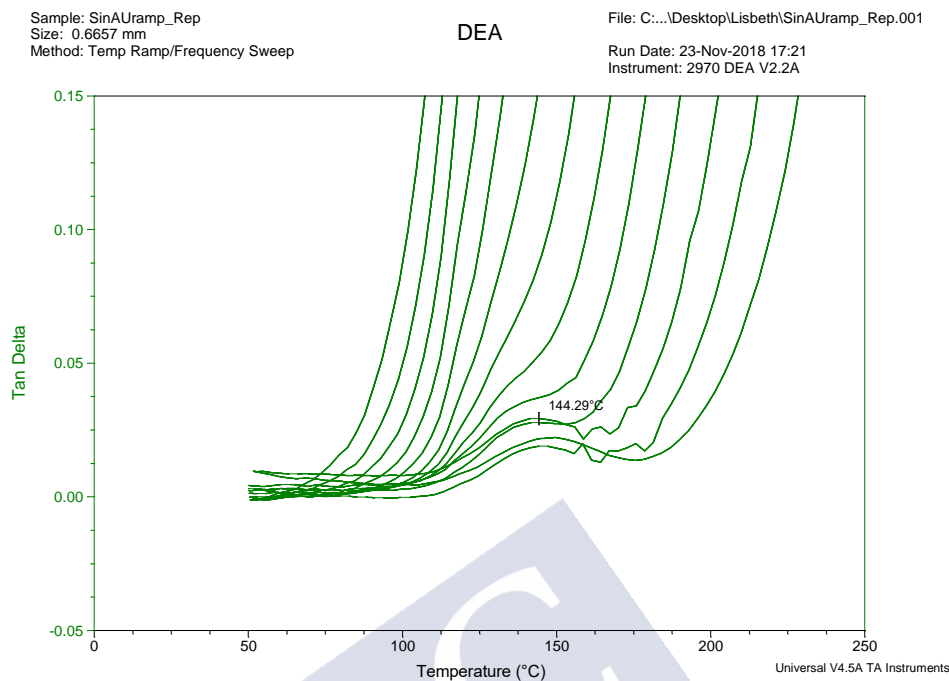


Figura 7.9. Disipación ($\text{Tan}\delta$) en función de la temperatura a distintas frecuencias para la muestra sin nanopartículas de oro.

En la tabla 7.4 se puede observar que el comportamiento es similar al ya visto para el factor de pérdida, donde al aumentar la concentración de nanopartícula aumenta la conductancia del material.

Tabla 7.4. Valores de la concentración frente a la disipación ($\text{Tan}\delta$) para una frecuencia de 1000 Hz

Concentración de HAuCl_4 (mmoles/l)	$\text{Tan}\delta$
0,0	0,02928
0,94	0,06080

Aproximadamente por calorimetría diferencial de barrido se obtienen valores de temperatura de transición vítrea para las muestras sin nanopartícula que difieren 24°C de los obtenidos mediante análisis dieléctrico. Este hecho queda perfectamente reflejado en la curva de $\text{Tan}\delta$ versus temperatura a la frecuencia de 1000 Hz, donde el máximo de la curva tiene un valor de $144,29^\circ\text{C}$, mientras que mediante calorimetría diferencial de barrido (DSC) se obtenía un valor de 120°C .

En las figuras 7.10 y 7.11 representamos la conductividad iónica frente a la temperatura para las muestras con y sin nanopartícula. La conductividad iónica es

directamente proporcional a la conductancia. Si comparamos los valores de los máximos de conductividad iónica para las muestras con y sin nanopartícula (Tabla 7.5) observamos que hay un aumento sustancial de la conductividad iónica.

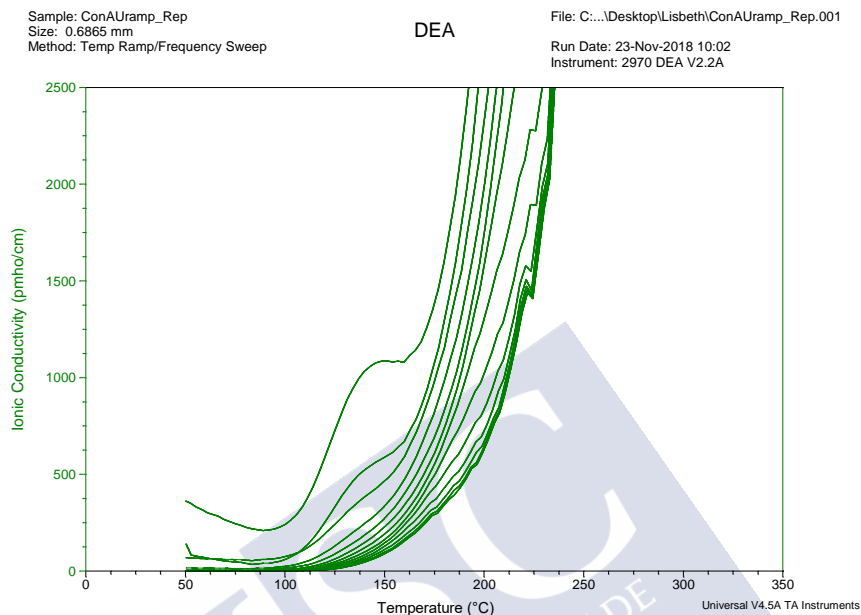


Figura 7.10. Conductividad iónica (σ) en función de la temperatura a distintas frecuencias para las muestras con nanopartículas de oro.

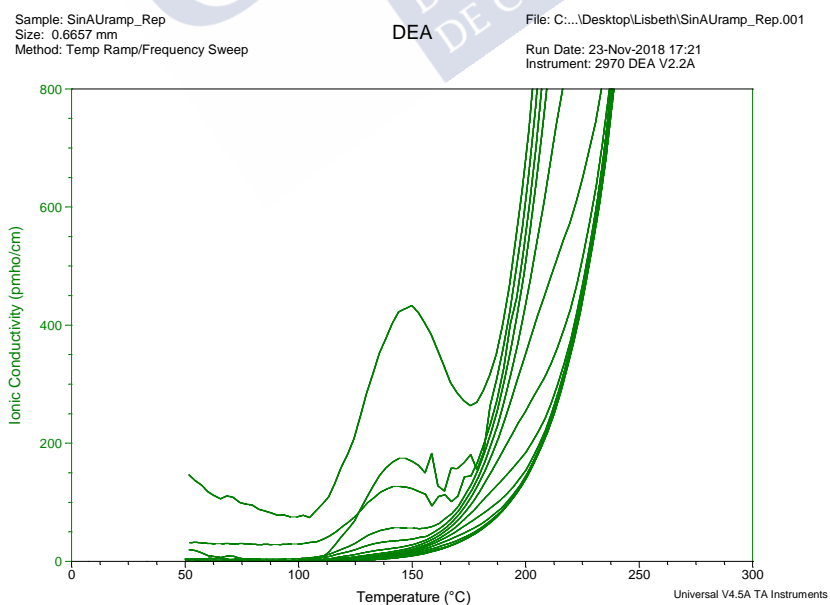


Figura 7.11. Conductividad iónica (σ) en función de la temperatura a distintas frecuencias para las muestras sin nanopartículas de oro.

Tabla 7.5. Valores de la concentración frente a la conductividad iónica (σ) para una frecuencia de 1000

Hz	
Concentración de HAuCl_4 (mmoles/l)	$\text{Tan}\delta$
0,0	432,9
0,94	1087

Realizaremos un análisis más detallado de la muestra con nanopartículas (0,94 mmoles/l).

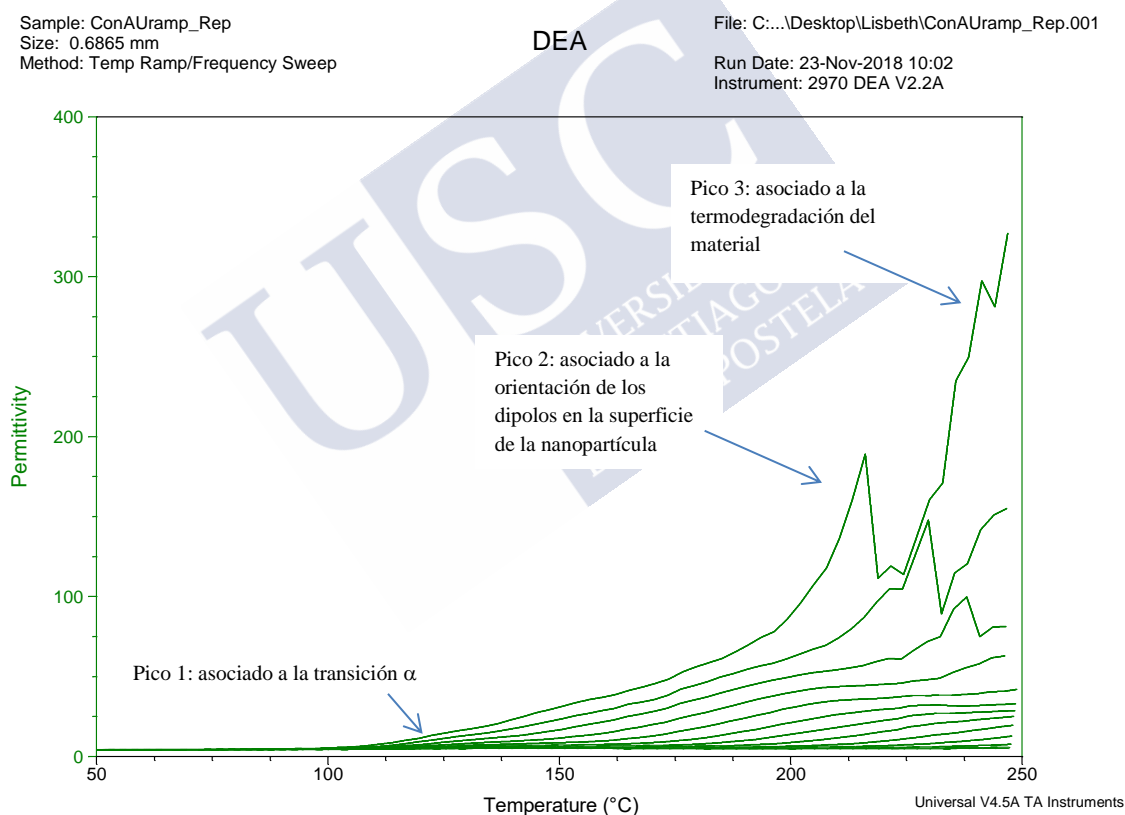


Figura 7.12. Permittividad (ϵ') en función de la temperatura a distintas frecuencias para la muestra con concentración de 0.94 mM de nanopartícula de oro.

En la figura 7.12 se representa la capacitancia frente a la temperatura a distintas frecuencias para la concentración de 0,94 mmoles/l de nanopartícula, donde se pueden

observar 3 picos característicos. El primero de ellos está asociado a la orientación de los grupos funcionales de las cadenas laterales en la estructura del material, es decir, lo que se conoce como transición α . El segundo de ellos está asociado a la orientación de los dipolos sobre la superficie de la nanopartícula, este segundo pico sólo aparece a frecuencias menores de 40 Hz. Esto puede ser debido a que al ir aumentando las frecuencias no se alcanza el tiempo necesario para una reorientación cuantitativa de los dipolos que pueda detectar el analizador dieléctrico. El tercer pico se encuentra asociado a la termodegradación del material que para este tipo de sistemas está dentro del intervalo de 250-300°C.

La gran mayoría de los estudios de las propiedades dieléctricas de nanocomposite se realizan con el objetivo de mejorar en carácter aislante de la matriz polimérica¹¹⁻¹⁴. Un sistema de nanocompuestos epoxi muestra alta permitividad a bajas frecuencias y altas conductividades eléctricas con bajos umbrales de percolación cuando se dispersan rellenos conductores como las nanopartículas de oro^{8,15}.

En general se podría decir que las características dieléctricas presentadas por el nanocomposite se atribuyen a la gran fracción de volumen de las interfaces en la mayor parte del material y las interacciones resultantes entre la superficie de nanopartículas y las cadenas de epoxi⁸.(32), Al ser las superficies de las nanopartículas altamente activas una pequeña concentración de nanoAu produce cambios significativos en las propiedades eléctricas de los nanocompuestos epoxi a concentraciones estos resultados están acordes a los encontrados en investigaciones donde se utilizan refuerzos nanométricos en matrices epoxi^{8,9,15,16}.

7.4 BIBLIOGRAFÍA

- (1) Haines, P. .; Heal, G. .; Laye, P. .; Price, D. .; Warrington, S. .; Wilson, R. . *Principles of Thermal Analysis and Calorimetry*; The Royal Society of Chemistry: Cambridge, 2002.
- (2) Ramos Ondoño, J. Estudio de Los Sistemas BADGE(N=0) / m-XDA y BADGE(N=0)/ m-XDA / Nanopartículas de Oro Mediante Análisis Dieléctrico, Universidad Santiago de Compostela, 2010.
- (3) Permitividad eléctrica - EcuRed https://www.ecured.cu/Permitividad_eléctrica (accessed Dec 13, 2019).
- (4) Read, B. E.; Williams, G. Analysis of Curves of Loss Factor against Reciprocal Temperature for Dielectric and Dynamic Mechanical Relaxation. *Trans. Faraday Soc.* **1961**, 57, 1979. <https://doi.org/10.1039/tf9615701979>.
- (5) factor de pérdida dieléctrica | Real Academia de Ingeniería <http://diccionario.raing.es/es/lema/factor-de-pérdida-dieléctrica> (accessed Dec 13, 2019).
- (6) Hatakeyama, T.; Quinn, F. X. *Thermal Analysis Fundamentals and Applications to Polymer Science*; J. Wiley & Sons: London, 1994.
- (7) Bershtein, V. A.; Egorov, V. M.; Emelyanov, Y. A.; Stepanov, V. A. The Nature of B-Relaxation in Polymers. *Polym. Bull.* **1983**, 9 (1–3).

<https://doi.org/10.1007/BF00275575>.

- (8) Singha, S.; Thomas, M. J. Dielectric Properties of Epoxy Nanocomposites. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2008**, *15* (1), 12–23. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2008.4446732>.
- (9) Tanaka, T. Dielectric Nanocomposites with Insulating Properties. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2005**, *12* (5), 914–928. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2005.1522186>.
- (10) Yang Cao; Irwin, P. C.; Younsi, K. The Future of Nanodielectrics in the Electrical Power Industry. *IEEE Trans. Dielectr. Electr. Insul.* **2004**, *11* (5), 797–807. <https://doi.org/10.1109/TDEI.2004.1349785>.
- (11) Puente Córdova, J. G.; Edgar Reyes Melo, A. M.; Beatriz López Walle, B. C.; Virgilio Á González González, B. A. *Materiales Poliméricos Dieléctricos*; 2012; Vol. XV.
- (12) Nelson, J. K.; Hu, Y. Nanocomposite Dielectrics—Properties and Implications. *J. Phys. D. Appl. Phys.* **2005**, *38* (2), 213–222. <https://doi.org/10.1088/0022-3727/38/2/005>.
- (13) Dey, A.; De, S.; De, A.; De, S. K. Characterization and Dielectric Properties of Polyaniline–TiO₂ Nanocomposites. *Nanotechnology* **2004**, *15* (9), 1277–1283. <https://doi.org/10.1088/0957-4484/15/9/028>.
- (14) Prateek; Thakur, V. K.; Gupta, R. K. Recent Progress on Ferroelectric Polymer-Based Nanocomposites for High Energy Density Capacitors: Synthesis, Dielectric Properties, and Future Aspects. *Chem. Rev.* **2016**, *116* (7), 4260–4317. <https://doi.org/10.1021/acs.chemrev.5b00495>.
- (15) Gonon, P.; Boudefel, A. Electrical Properties of Epoxy/Silver Nanocomposites. *J. Appl. Phys.* **2006**, *99* (2), 024308. <https://doi.org/10.1063/1.2163978>.
- (16) Sarathi, R.; Sahu, R. K.; Rajeshkumar, P. Understanding the Thermal, Mechanical and Electrical Properties of Epoxy Nanocomposites. *Mater. Sci. Eng. A* **2007**, *445–446*, 567–578. <https://doi.org/10.1016/j.msea.2006.09.077>.

CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES





CAPÍTULO 8. CONCLUSIONES

A continuación, se presentan las principales conclusiones obtenidas en el desarrollo del trabajo investigativo correspondiente al diseño y caracterización de un nanocomposite de BADGE/m-XDA/nanopartículas de oro:

Se comprobó por medio de calorimetría diferencial de barrido que el incremento en la concentración de nanopartículas de oro el material nanocompuesto provoca una disminución en la temperatura de transición vítrea del material.

El análisis de las micrografías TEM muestra que la reducción química insitu del Au^{3+} en la resina epoxi genera partículas esféricas con tamaños inferiores a 50 nm, sin embargo, la distribución no es uniforme y también se presentan aglomeraciones en el material.

Dado que la propiedad óptica de las nanopartículas plasmónicas depende sensiblemente del tamaño y la forma de las nanopartículas, el diseño morfológico adecuado de las nanopartículas es un requisito para lograr células solares plasmónicas de alta eficiencia.

Las nanopartículas de oro, aunque de un tamaño reducido pueden causar impedimentos estéricos que reducen la reticulación del sistema epoxi, lo que se reflejó en un menor calor de reacción y menor T_g del nanocomposite comparado con el material sin nanorelleno.

Los valores de conversión determinados mediante curado isotérmico del sistema a diferentes temperaturas indican que las nanopartículas de oro no afectan la conversión máxima del sistema.

La sumatoria de los valores m y n a las diferentes temperaturas estudiadas sugieren un valor de 3 para el orden global de reacción, el cual permanece prácticamente constante a las diferentes temperaturas de curado. Para sistemas similares sin nanopartículas, estudios reportan un orden de reacción global de 2, lo que sugiere que la adición de nanopartículas de oro cambia la ley de velocidad para el sistema epoxi-amino.

Los datos experimentales de velocidad de reacción se ajustan muy bien a los datos de la ecuación corregida de Kamal, en todo el rango de conversiones a las temperaturas estudiadas, lo que sugiere que en etapas iniciales la reacción de curado es controlada por cinética química, principalmente autocatalítica, y en etapas avanzadas prevalece el control por difusión, lo que se apoya con los datos termodinámicos.

Debido a la introducción de las nanopartículas no se podrá representar el comportamiento del sistema con una única energía de activación, ya que los impedimentos que puedan causar las nanopartículas hacen necesaria una mayor energía para el comienzo de la reticulación en los mecanismos de orden- n .

Los valores de $\Delta G^\#$ para los mecanismos autocatalítico y de orden n sugiere que a temperaturas altas prevalece el mecanismo de orden n .

El estudio de termodegradación por TGA indica que la adición de nanopartículas de oro a este sistema epoxídico provoca una disminución en la estabilidad térmica del material al disminuir la cantidad de energía necesaria para que comience a descomponerse, lo que se corrobora con la disminución en la temperatura de inicio de la degradación.

La energía de activación de la reacción de termodegradación del sistema epoxi con NanoAu, es muy similar calculada por el método de Kissinger y método de Ozawa con un valor entre 159 y 168 kJ/mol.

Los estudios de la morfología y las propiedades mecánicas muestran que las nanopartículas de oro obtenidas insitu en la matriz epóxica con una concentración de 0,94 mmol/L no afectan considerablemente el comportamiento mecánico del nanocompuesto. Sería necesario una mayor cantidad de nanopartículas de tamaño y dispersión uniforme para conseguir un efecto de reforzamiento por aumento de área interfacial.

El aumento de la frecuencia en el análisis dinámico-mecánico induce a un comportamiento más elástico del nanocomposite, lo que confirma que dicha transición es una relajación dependiente de la frecuencia, corroborado con el desplazamiento hacia valores más altos del módulo de almacenamiento y T_g .

La temperatura de transición vítrea tiene asociada una energía de activación la cual fue calculada mediante el DMA en multifrecuencia y la ecuación de Arrhenius obteniéndose un valor de 377,32 kJ/mol, este dato representa la energía requerida para la transición del estado vítreo al líquido súper enfriado, y es la barrera energética que debe sobrepasarse para que se dé el proceso de relajación observado en la transición vítrea.

El aumento la concentración de nanopartícula de oro aumenta la capacidad de almacenamiento de carga del nanocomposite lo que se ve reflejado un ascenso de la capacitancia respecto al material sin nanopartículas.

Un sistema de nanocompuestos epoxi muestra alta permitividad a bajas frecuencias y altas conductividades eléctricas con bajos umbrales de percolación cuando se dispersan los rellenos conductores.

Las superficies de las nanopartículas de oro son altamente activas, por lo tanto, pueden producirse cambios significativos en las propiedades eléctricas de los nanocompuestos epoxi a concentraciones muy bajas de refuerzo.

La solución la crisis energética es vital para la humanidad y el futuro del planeta. La ciencia de la mano con la tecnología tiene el reto de encontrar alternativas energéticas más eficientes, de fuentes renovables y compatibles con el medio ambiente. La obtención del nanocomposite y su caracterización desarrollados en el presente trabajo, arrojaron datos interesantes como resultado de la sinergia entre las propiedades de las nanopartículas de oro y la resina epoxi para posibles aplicaciones en la generación fotovoltaica.



CAPÍTULO 9. ANEXOS



CAPÍTULO 9. ANEXOS

9.1 DESCRIPCIÓN DE REACTIVOS UTILIZADOS.

Diglicil éter de bisfenol A (BADGE)

Las propiedades del BADGE^{8,9} utilizado (Resina 332, Sigma Chemical Co. San Louis, USA) son las siguientes:

- Equivalente epoxi (g/eq): 173,6
- Funcionalidad: 2
- Viscosidad a 25°C (Kg/m·s) 10
- Aspecto visual al ambiente: sólido
- Resistencia química
- Resistencia al calor
- Color blanquecino

Metaxililenediamina (m-XDA)

La Metaxililenediamina (m-XDA, Aldrich Chemical Co., Milwaukee, WI, USA), con un peso molecular Equivalente de 31.2 g/eq, es una amina alifática con un anillo bencénico que presenta unas propiedades únicas como agente endurecedor de resinas epoxídicas.⁵

Las propiedades que lo caracterizan a nivel comercial son:

- Apariencia Líquido incoloro
- Peso molecular 136,1 g/mol
- Color (Gardner) 1 máx.
- Densidad (20°C/68°F) 1,052
- Viscosidad (cps 20°C/68°F) 6.8
- Punto de congelación 14,1°C/57.4°F
- Punto de ebullición 273°C/523°F
- Valor amina 824
- Peso Equivalente de Hidrógeno activo 34

- Soluble en: Agua, éter, benceno
- TSCA registro CAS No. 1477-55-0
- EINECS No. 216-032

Sal de oro.

Tetrahidrocloruro de oro trihidratado ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3 \text{H}_2\text{O}$). Sigma-Aldrich, Steinheim Alemania.

- Apariencia Sólido agregado anaranjado
- Peso molecular 393,83 g/mol
- Riqueza mínima 99,9 + %
- soluble en agua

Boro-hidruro sódico (NaBH_4).

Panreac química Barcelona España.

- Apariencia Polvo blanco
- Peso molecular 37,83 g/mol
- Riqueza 96%

Metanol

Marca Sigma-Aldrich,

- líquido ligero (de baja densidad)
- Incoloro
- Inflamable y tóxico
- Fórmula molecular: CH_3OH
- No.CAS: 67-56-1

9.2 TERMOGRAMAS DE DSC EN MODO ISOTÉRMICO

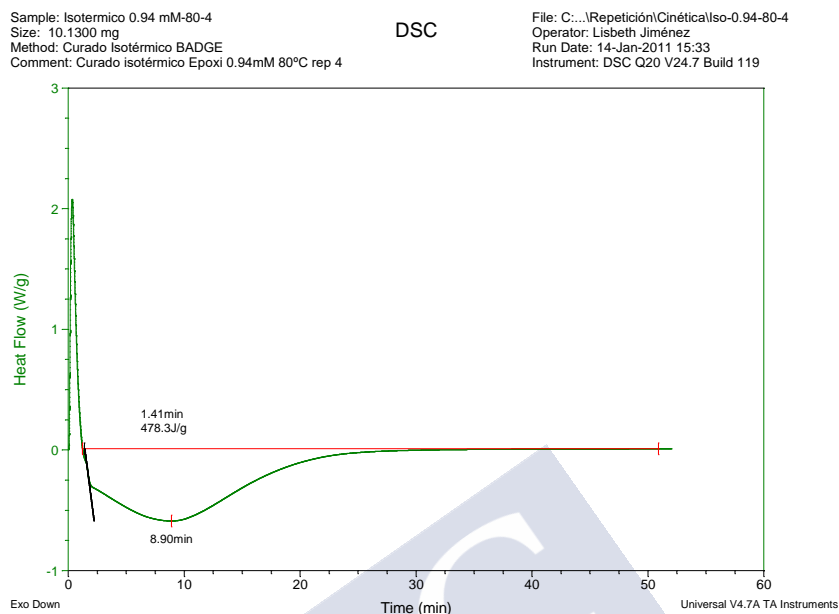


Figura 9.1. Termograma de calorimetría diferencial de barrido, modo isotérmico a 80 °C, correspondiente a la reacción de curado del nanocomposite BADGE/0,94 mM nanoAu/m-XDA.

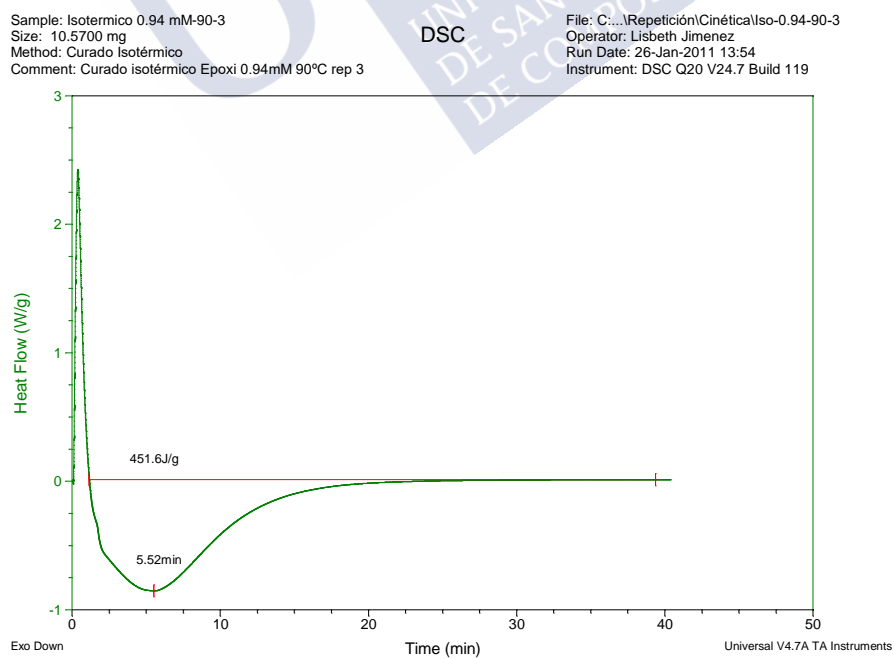


Figura 9.2. Termograma de calorimetría diferencial de barrido, modo isotérmico a 90 °C, correspondiente a la reacción de curado del nanocomposite BADGE/0,94 mM nanoAu/m-XDA

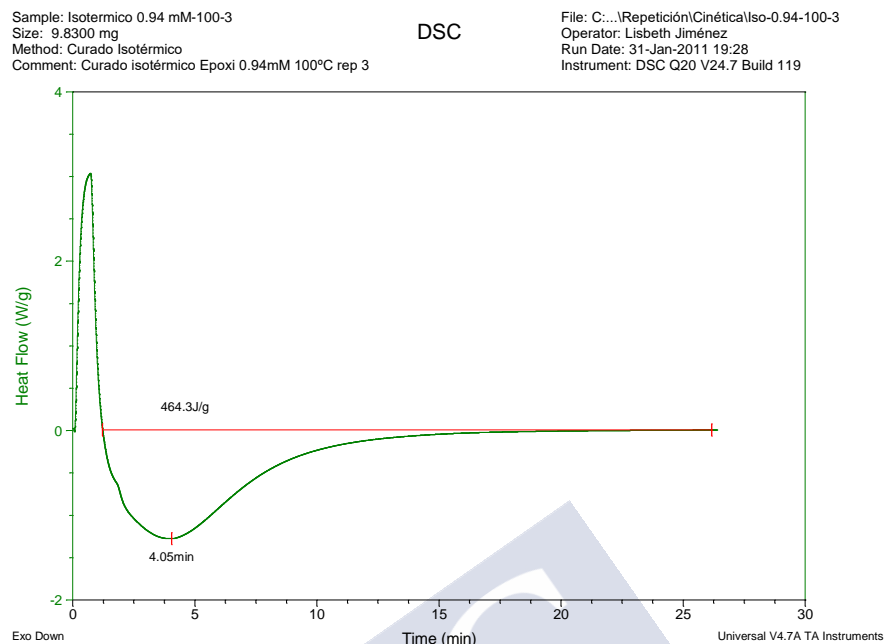


Figura 9.3. Termograma de calorimetría diferencial de barrido, modo isotérmico a 100°C, correspondiente a la reacción de curado del nanocomposite BADGE/0,94 mM nanoAu/m-XDA.

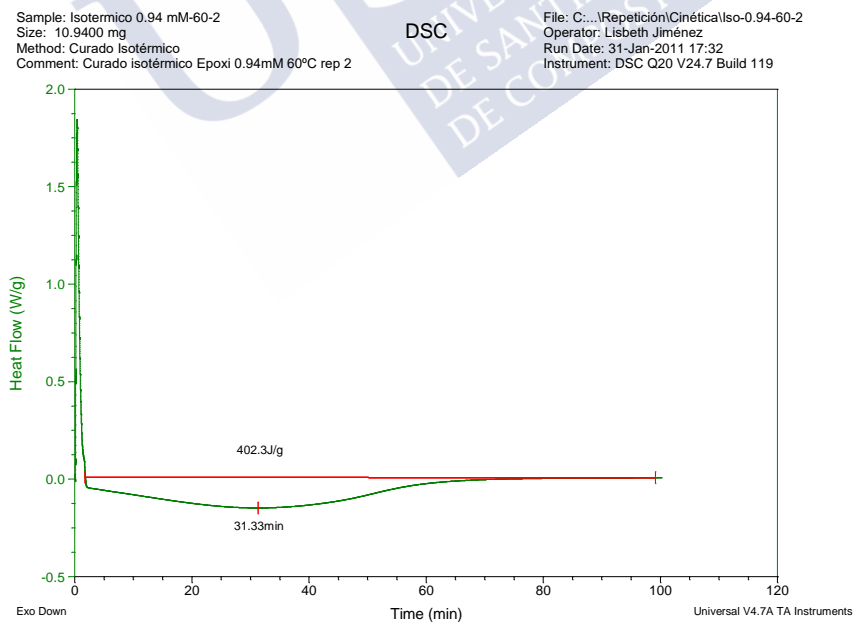


Figura 9.4. Termograma de calorimetría diferencial de barrido, modo isotérmico a 60°C, correspondiente a la reacción de curado del nanocomposite BADGE/0,94 mM nanoAu/m-XDA.

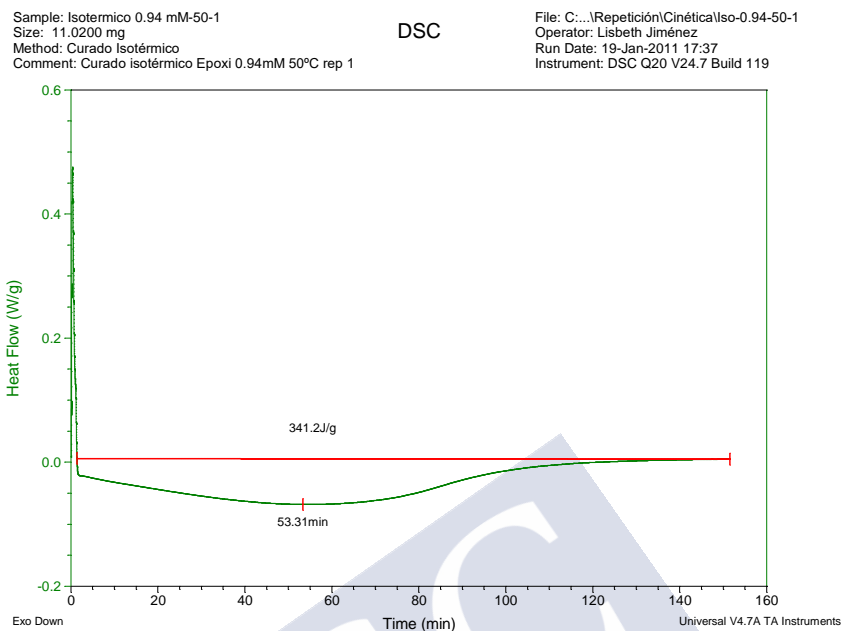


Figura 9.5. Termograma de calorimetría diferencial de barrido, modo isotérmico a 50°C, correspondiente a la reacción de curado del nanocomposite BADGE/0,94 mM nanoAu/m-XDA.

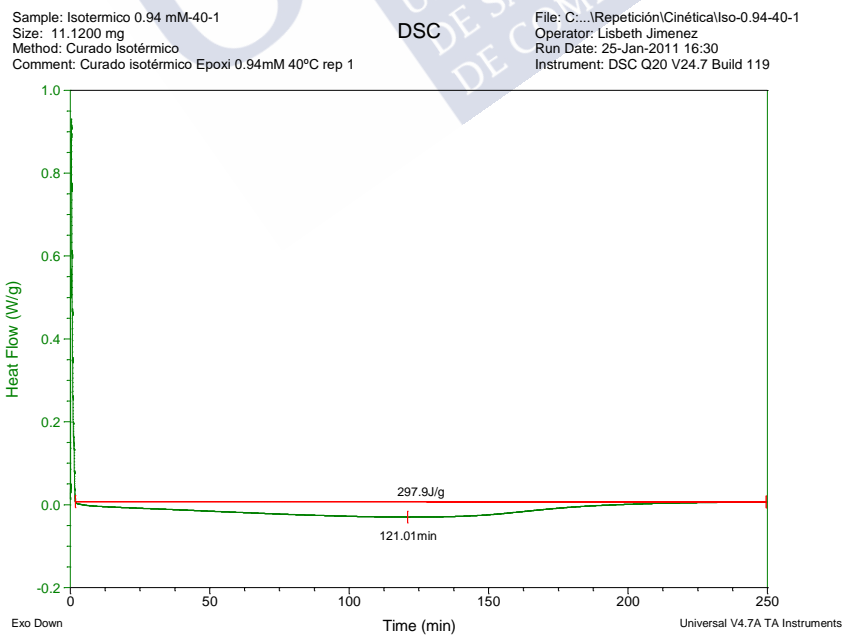


Figura 9.6. Termograma de calorimetría diferencial de barrido, modo isotérmico a 40°C, correspondiente a la reacción de curado del nanocomposite BADGE/0,94 mM nanoAu/m-XDA.

9.3 TERMOGRAMAS DE TGA

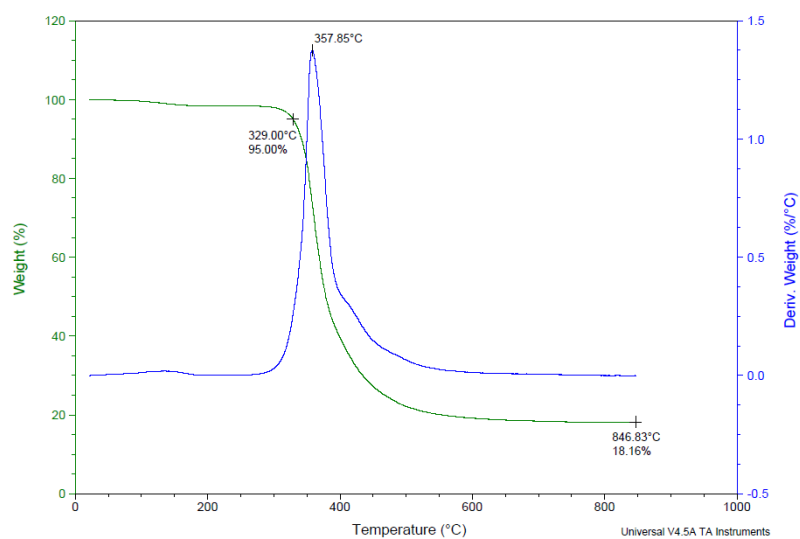


Figura 9.7. Termograma de material nanocompuesto con 0,94mM de nanoAu a una velocidad de calentamiento de 5 °C/min

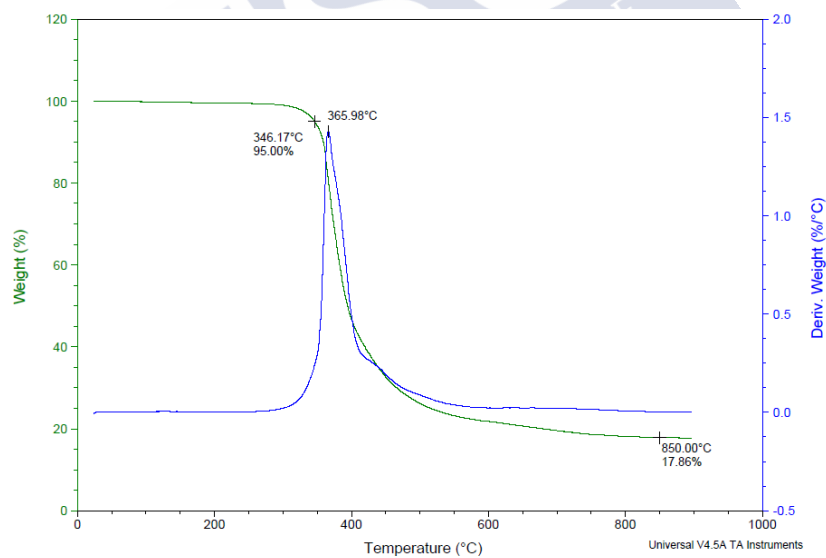


Figura 9.8. Termograma de material nanocompuesto con 0,94mM de nanoAu a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min

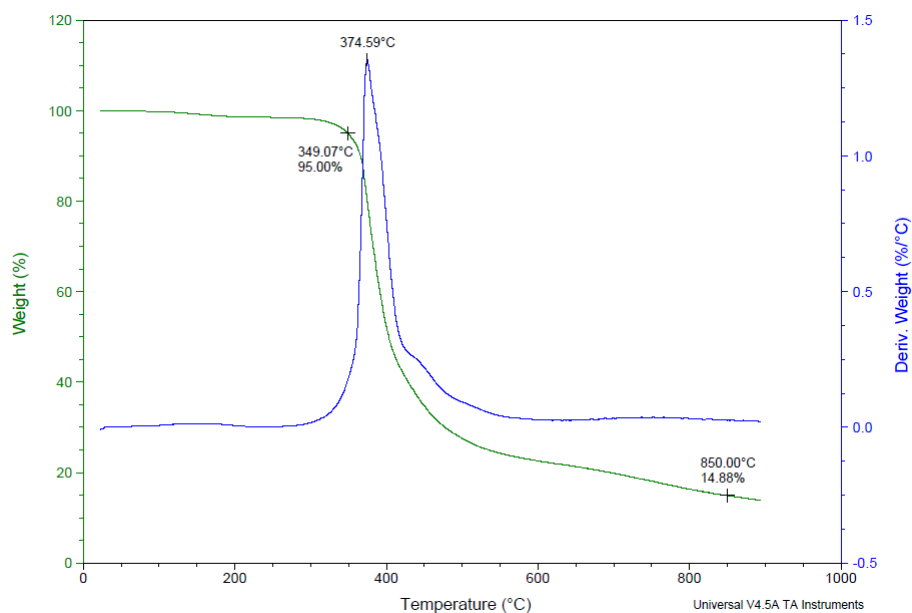


Figura 9.10. Termograma de material nanocompuesto con 0,94mM de nanoAu a una velocidad de calentamiento de 15° C/min

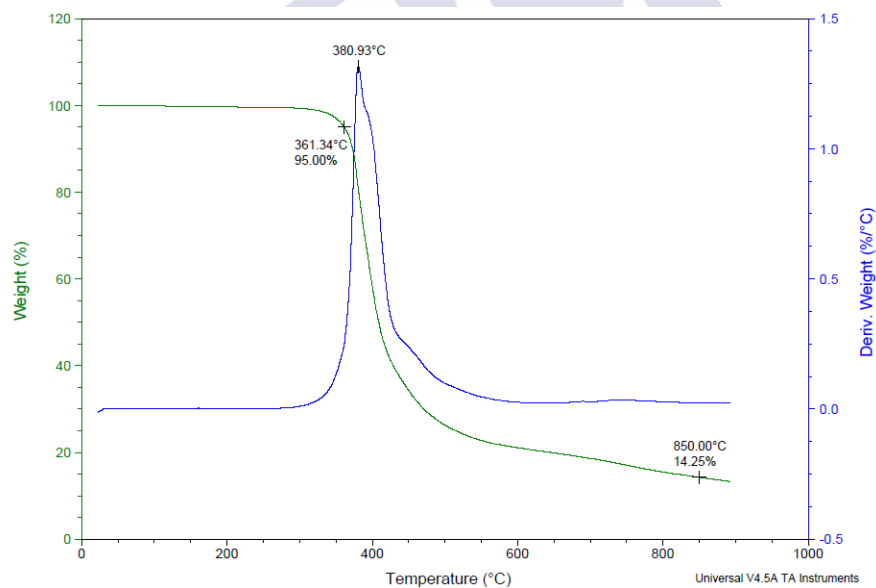


Figura 9.11. Termograma de material nanocompuesto con 0,94mM de nanoAu a una velocidad de calentamiento de 20° C/min

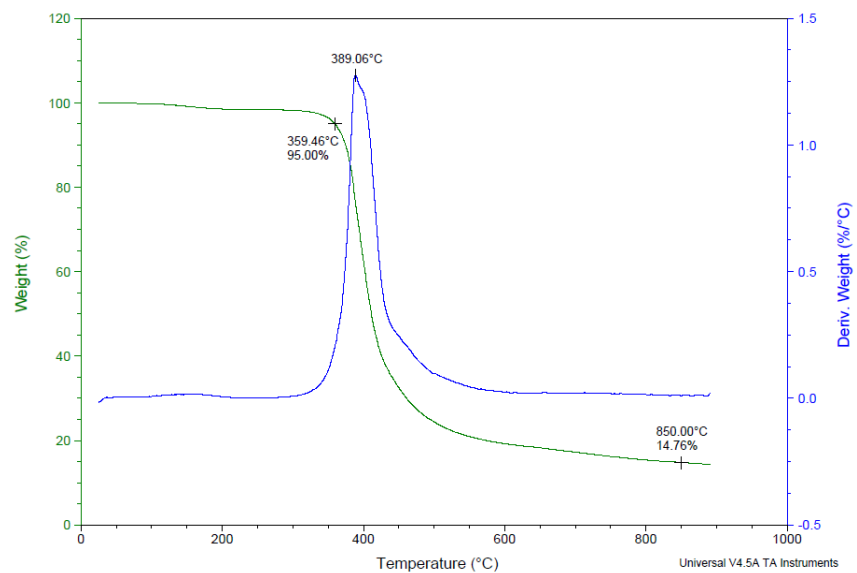


Figura 9.12. Termograma de material nanocompuesto con 0,94mM de nanoAu a una velocidad de calentamiento de 25°C/min

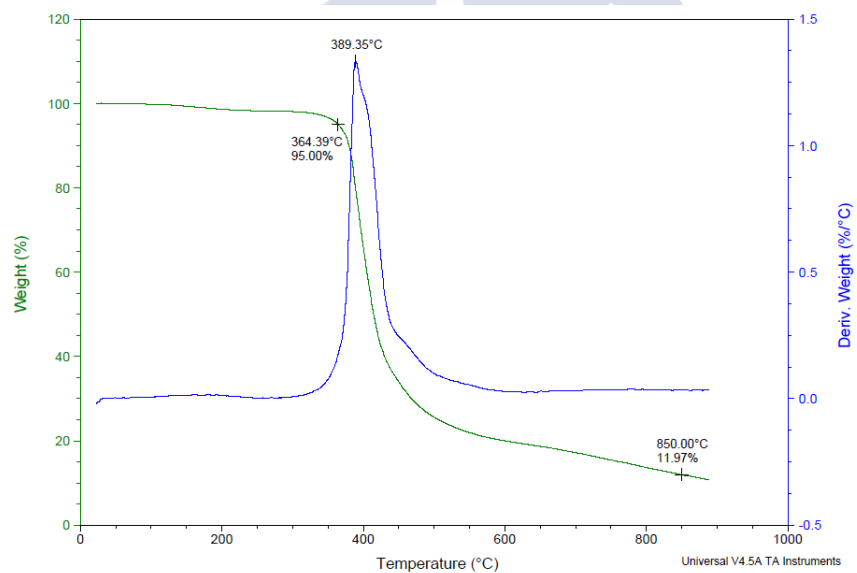


Figura 9.13. Termograma de material nanocompuesto con 0,94mM de nanoAu a una velocidad de calentamiento de 30°C/min

9.4 AJUSTES DE VELOCIDAD DE REACCIÓN CON ECUACIÓN DE KAMAL

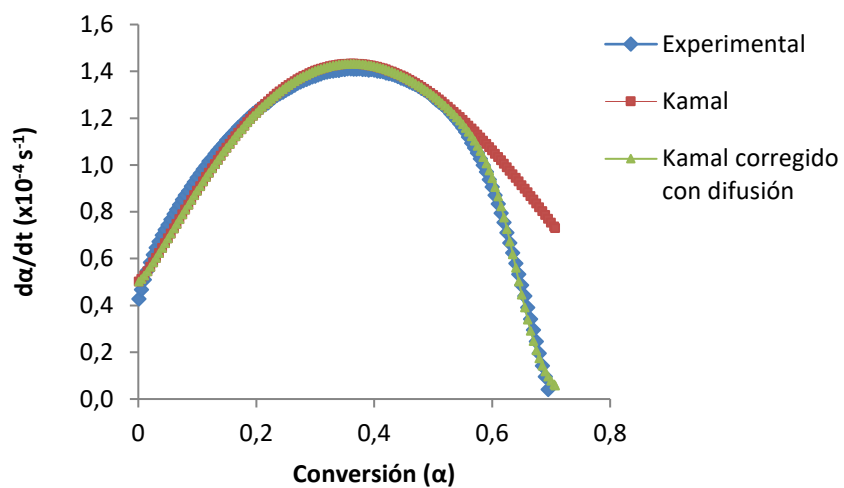


Figura 9.14 . Representación de velocidad de reacción frente a la conversión a 50°C comparando los datos experimentales con los de la ecuación de Kamal y la ecuación de Kamal corregida por difusión

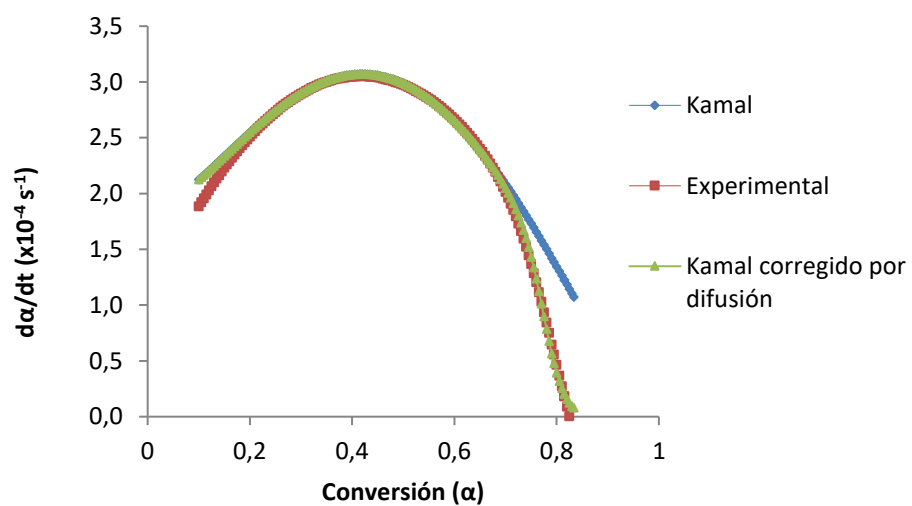


Figura 9.15 . Representación de velocidad de reacción frente a la conversión a 60°C comparando los datos experimentales con los de la ecuación de Kamal y la ecuación de Kamal corregida por difusión

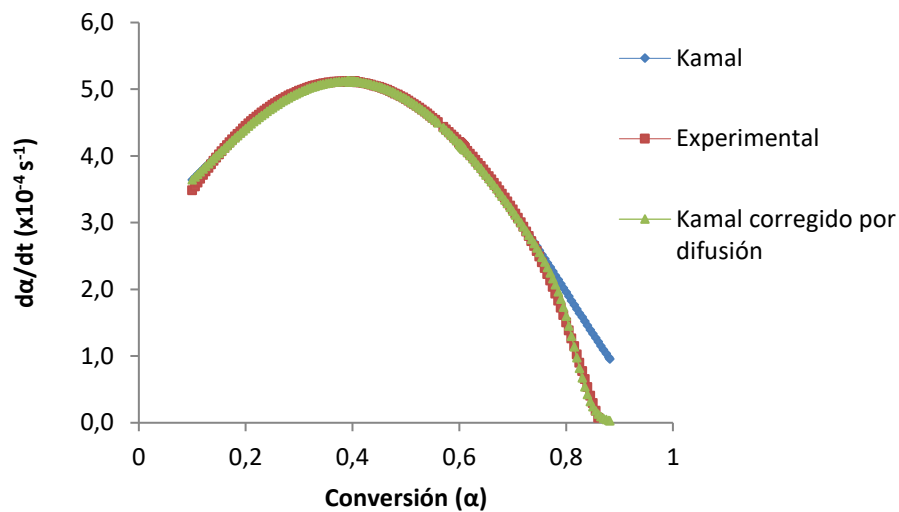


Figura 9.16. Representación de velocidad de reacción frente a la conversión a 70 °C comparando los datos experimentales con los de la ecuación de Kamal y la ecuación de Kamal corregida por difusión

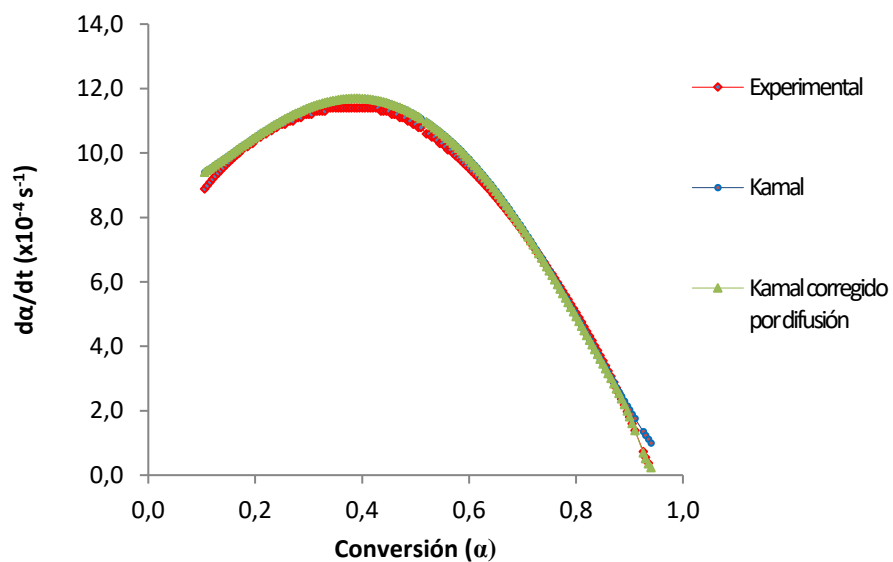


Figura 9.17. Representación de velocidad de reacción frente a la conversión a 80 °C comparando los datos experimentales con los de la ecuación de Kamal y la ecuación de Kamal corregida por difusión